

UNTERSUCHUNGEN ÜBER
ANORGANISCHE UND METALLORGANISCHE DERIVATE DER
DICHLOROPHOSPHORSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ABDEL-FATTAH SHIHADA
aus Beit-Daras/Palästina

Marburg/Lahn 1972

UNTERSUCHUNGEN ÜBER
ANORGANISCHE UND METALLORGANISCHE DERIVATE DER
DICHLOROPHOSPHORSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ABDEL-FATTAH SHIHADA
aus Beit-Daras/Palästina

Marburg/Lahn 1972



Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 26. September 1972
Tag der mündlichen Prüfung am 1. November 1972
Berichterstatter: Prof. Dr. K. Dehnicke
Mitberichterstatter: Prof. Dr. G. Schmid

INHALTSVERZEICHNIS

I	Einleitung	Seite	1
	1.1. Problemstellung		3
II	Theoretischer Teil		5
	2.1. Darstellung von Dichlorophosphaten des Mo und V		5
	2.1.1. Darstellung von $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$		5
	2.1.2. Darstellung von $\text{Cl}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$		6
	2.1.3. Darstellung von $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$		7
	2.2. Darstellung von $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$		8
	2.3. Versuche zur Darstellung von Dichlorophosphaten anderer Uebergangs- metalle		10
	2.3.1. Reaktionen von $\text{MnCl}_2, \text{CoCl}_2, \text{NiCl}_2$ und CuCl_2 mit $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$		10
	2.3.2. Reaktionen von TaCl_5 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ bzw. $\text{TaCl}_5, \text{POCl}_3$ und Cl_2O		11
	2.3.3. Reaktionen von WCl_6 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ bzw. $\text{WCl}_6, \text{POCl}_3$ und Cl_2O		11
	2.3.4. Reaktionen von UCl_6 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ bzw. $\text{UCl}_6, \text{POCl}_3$ und Cl_2O		11
	2.4. Eigenschaften der Dichlorophosphate		12
	2.4.1. Eigenschaften von $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$		12
	2.4.2. Eigenschaften von $\text{Cl}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$		12
	2.4.3. Eigenschaften von $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$		13
	2.5. Eigenschaften von $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$		13

2.6.	Magnetische Messung von	
	$\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$	13
2.7.	IR-Spektren der Dichlorophosphate	17
2.7.1.	IR-Spektrum von $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$	17
2.7.2.	IR-Spektrum von $\text{Cl}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$	21
2.7.3.	IR-Spektrum von $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$	24
2.8.	Schwingungsspektren von	
	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$	27
2.9.	Darstellung von metallorganischen	
	Dichlorophosphaten des Zinns und Bleis	33
2.9.1.	Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$	
	und $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$	33
2.9.2.	Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$	33
2.10.	Versuche zur Darstellung von	
	metallorganischen Dichlorophosphaten	
	des Siliciums und Germaniums	33
2.10.1.	Aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ und	
	$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$	33
2.11.	Eigenschaften der metallorganischen	
	Dichlorophosphate	34
2.11.1.	Eigenschaften von $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$	
	und $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$	34
2.11.2.	Eigenschaften von $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$	35
2.12.	Schwingungsspektren der metallor-	
	ganischen Dichlorophosphate von	
	Zinn und Blei	35

2.12.1. Schwingungsspektren von	
(CH ₃) ₃ Sn(O ₂ PCl ₂) und (CH ₃) ₃ Pb(O ₂ PCl ₂)	35
2.12.2. Schwingungsspektren von	
(CH ₃) ₂ Sn(O ₂ PCl ₂) ₂	45
2.13. Mößbauer-Spektren von	
(CH ₃) ₃ Sn(O ₂ PCl ₂) und (CH ₃) ₂ Sn(O ₂ PCl ₂) ₂	49
III Experimenteller Teil	58
3.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen	58
3.1.1. Darstellung von Dichlorophosphor-	
säureanhydrid, (P ₂ O ₃ Cl ₄)	58
3.1.2. Darstellung von Cl ₂ O	58
3.1.3. Darstellung von VCl ₄ , MoCl ₅ , TaCl ₅	
WCl ₆ und UCl ₆	58
3.1.4. Darstellung von MnCl ₂ , CoCl ₂ , NiCl ₂	
und CuCl ₂	59
3.2. Darstellung der Dichlorophosphate	59
3.2.1. Darstellung von Cl ₂ VO(O ₂ PCl ₂)·POCl ₃	59
3.2.2. Darstellung von Cl ₂ V(O ₂ PCl ₂) ₂	60
3.2.3. Darstellung MoO ₂ (O ₂ PCl ₂)·POCl ₃	60
3.2.4. Darstellung von (CH ₃) ₃ Sn(O ₂ PCl ₂)	
und (CH ₃) ₃ Pb(O ₂ PCl ₂)	61
3.2.5. Darstellung von (CH ₃) ₂ Sn(O ₂ PCl ₂) ₂	61
3.3. Darstellung von MoO ₂ Cl ₂ ·POCl ₃	62
3.4. Magnetische Messung von	
MoO ₂ (O ₂ PCl ₂)·POCl ₃	63
3.5. Analysenergebnisse	66
3.6. Aufnahme der Spektren	67
Literatur	69



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I. EINLEITUNG

Dichlorphosphate von Schwermetallen sind in letzter Zeit in zunehmendem Maße interessant geworden. Die Gründe hierfür sind in erster Linie in der vielfältigen Koordinationschemie der PO_2Cl_2^- -Gruppe zu sehen. Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen vermag diese in folgender Weise aufzutreten:

1. Als ionogene Baugruppe $[\text{O}_2\text{PCl}_2]^-$

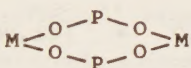
z.B. $\text{Be}[\text{O}_2\text{PCl}_2]^{1-}$

2. Als Chelat



z.B. $\text{Tl}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2^{2-}$

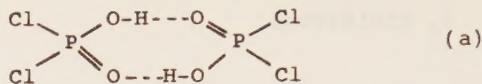
3. Als Brückenligand



z.B. $[\text{Cl}_4\text{Sb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2]_2^{3-}$

Bevorzugtes Koordinationselement gegenüber dem Metallion ist dabei in jedem Fall der Sauerstoff der Dichlorphosphatgruppe, wofür in erster Linie die größere Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Chlorliganden verantwortlich gemacht werden kann. Dafür spricht, daß im $\text{Fe}(\text{O}_2\text{PF}_2)_3$, sowohl die O-Atome als auch die F-Atome Ligandenfunktionen ausüben, wie aus Raman- und Mößbauer-Spektren bekannt ist⁴.

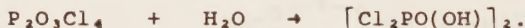
Die Dichlorphosphate lassen sich als Derivate der dimer kristallisierenden Dichlorphosphorsäure⁵ (a) auf-



fassen. Diese ist durch organische Derivate wie z.B. Ester, Amide⁶ und einige Salze mit stickstoffhaltigen Basen wie Nitron und Brucin^{7,8} bereits seit längerer Zeit bekannt.

Die freie Säure entsteht bei der Hydrolyse von POCl_3 ,^{7,8,9} und ist auf diese Weise zum ersten Mal dargestellt worden⁸.

Ueber ihre Isolierung in reiner Form und einige weitere Untersuchungen ist später mehrfach berichtet worden^{5,8,10,11}. Danach entsteht sie bei der Spaltung der POP-Brücke des $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ mittels H_2O :



Verbindungen des Calciums, Magnesiums und Mangans, die 1911 als $\text{MeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4 \cdot 2 \text{ LM}$ (LM = Lösungsmittel) formuliert wurden und durch Umsetzung der entsprechenden Metalloxide mit POCl_3 entstehen¹², wurden erst vor etwa 10 Jahren durch Röntgenstrukturanalyse als Dichlorphosphate erkannt^{13,14}.

Bei der Einleitung von Cl_2O in eine Lösung von Metallchloriden in POCl_3 , wurden einige Dichlorphosphate dargestellt und untersucht. So erhielt man z.B. die Metall (III)- bzw. (II)-Dichlorphosphate $\text{M}(\text{O}_2\text{PCL}_2)_2$, von Tl^3 , Al , Ga , In , Fe und Be^1 .

Ein Weg zur Darstellung weiterer Derivate der Dichlorophosphorsäure besteht in der Umsetzung von Dichlorophosphorsäure mit Galliumalkylen zur Darstellung von $[(C_2H_5)_2Ga(O_2PCl_2)]_2$ ¹⁵, bzw. ihrem Anhydrid, $P_2O_5Cl_4$, mit $SbCl_5$ zur Präparierung von $[Cl_4SbO_2PCl_2]_2$ ³. $Nd(O_2PCl_2)_3$ konnte bei der Reaktion von $Nd(CF_3COO)_3$ mit $POCl_3$ erhalten werden^{16,17,18}.

Die Strukturen der bisher bekannten Dichlorophosphate werden aufgrund der drei eingangs vorgestellten, verschiedenartig gebundenen Dichlorophosphatgruppierungen diskutiert.

Nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wird eine ionogen gebundene O_2PCl_2 - Gruppe für $Be(O_2PCl_2)_2$ ¹ und ein chelatartiger Bindungstyp für $Tl(O_2PCl_2)_3$ ² sowie für $Bi(O_2PCl_2)_3 \cdot POCl_3$ ¹⁹ vorgeschlagen.

In allen übrigen Dichlorophosphaten hat die O_2PCl_2 -Gruppierung Brückenfunktion, die in den Verbindungen $Mn(O_2PCl_2)_2 \cdot (CH_3COOC_2H_5)_2$ ¹³, $Mg(O_2PCl_2)_2 \cdot (POCl_3)_2$ ¹⁴ und $[Cl_3SnO_2PCl_2 \cdot OPCl_3]_2$ ²⁰ durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt worden ist.

1.1. Problemstellung

Da bisher erst wenige Dichlorophosphate von Uebergangsmetallen wie $Mn(II)$ ¹³, $Fe(III)$ ¹, $Nd(III)$ ¹⁶ und $Ti(IV)$ ²¹ bekannt sind, schien der Versuch lohnend, weitere Verbindungen der Uebergangsmetalle darzustellen.

Außerdem war die Darstellung von metallorganischen Di-

chlorophosphaten von Elementen der IV. Hauptgruppe von Interesse, insbesondere wegen der für Derivate des Zinns aus Mößbauer- Daten zu erwartenden zusätzlichen Informationen.

Weiterhin sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob und in welchem Ausmaß die Darstellungsmethoden mittels Cl_2O oder $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ zur Synthetisierung weiterer Dichlorophosphate geeignet sind.

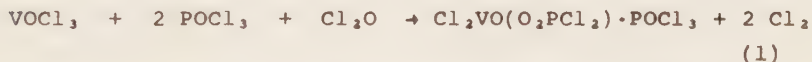
II. THEORETISCHER TEIL

2.1. Darstellung von Dichlorophosphaten des Molybdäns und Vanadiums

2.1.1. Darstellung von $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

Leitet man in eine Lösung von VOCl_3 in POCl_3 bei Zimmer-
temperatur mit Stickstoff verdünntes Cl_2O ein, bis die
Lösung braun- rot gefärbt ist, so erhält man nach dem
Abziehen des Lösungsmittels $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ als de-
finiert zusammengesetzten Niederschlag.

Die Reaktion verläuft nach der Bruttogleichung:



Den Reaktionsmechanismus kann man in Analogie zu den
schon bekannten Darstellungen von Dichlorophosphaten, die
mit der Cl_2O - Methode erhalten wurden, diskutieren^{1,2,3}.

Dabei erfolgt nach der Adduktbildung von VOCl_3 mit POCl_3 ,
eine Abspaltung von zwei Chlormolekülen, wobei ein Red-
oxausgleich zwischen den positiv polarisierten Chlor-
atomen des Cl_2O und den negativ polarisierten Chlorato-
men des VOCl_3 erfolgt.

Leitet man nach der oben genannten Methode über das in
Gleichung (1) formulierte Äquivalent Cl_2O ein, so ent-
steht ein Niederschlag, der nicht näher identifiziert
wurde; wahrscheinlich handelt es sich um ein Gemisch aus

verschiedenen Vanadium- Sauerstoff- Verbindungen und Dichlorophosphaten.

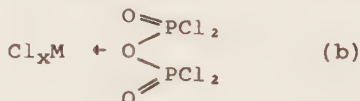
Zu derselben Verbindung gelangt man, wenn man VOCl_3 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ im Molverhältnis 1:1 bei Zimmertemperatur in einem verschlossenen Kolben etwa eine halbe Stunde rührt. Danach erstarrt das Reaktionsgemisch, und es entsteht in exothermer Reaktion $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$:



$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ ist aufgrund der leichten Spaltbarkeit der P-O-P- Bindung²² ein geeignetes Reagens zur Darstellung von Dichlorophosphaten von Schwermetallen³.

Das Vorhandensein einer P-O-P- Brücke im $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ ist durch Schwingungsspektren²³ und das ^{31}P - KMR- Spektrum gesichert²⁴.

Es erscheint zweckmäßig, bei einer derartigen Reaktion die Entstehung eines Adduktes zwischen dem Metallchlorid und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ anzunehmen:



Man erhält dann sekundär unter Aufspaltung einer der P-O-P- Bindungen die Dichlorophosphate.

2.1.2. Darstellung von $\text{Cl}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$

Nachdem sich in einem Vorversuch gezeigt hatte, daß die Reaktionspartner VCl_4 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ bei Raumtemperatur unverdünnt sehr heftig miteinander reagierten,

wurde VCl_4 in CCl_4 gelöst und die Reaktion unter Kühlung (0°C) durchgeführt.

Unter Rühren wurde ein Ueberschuß von $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ langsam zu einer Lösung von VCl_4 in CCl_4 zugetropft.

Die Umsetzung vollzieht sich nach folgender Gleichung:



2.1.3. Darstellung von $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCL}_2) \cdot \text{POCL}_3$

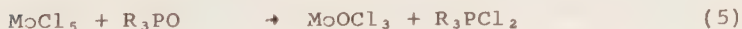
Erwärmt man eine Lösung von MoCl_5 in $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ langsam unter Rühren, so tritt bei etwa 150°C eine Reaktion ein, die sich an der spontanen Farbänderung von braun nach grün und der Ausbildung eines grünen Niederschlages erkennen läßt.

Die Reaktion läuft nach der folgenden Gleichung ab:

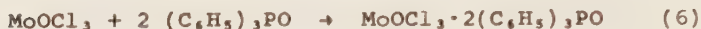


Den Ablauf der Reaktion kann man so erklären, daß zunächst wieder eine Adduktbildung zwischen MoCl_5 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ erfolgt (2.1.1.), die aber hier nicht nur zur üblichen Spaltung einer der P-O-P-Bindungen führt, sondern zur Trennung beider P-O-Bindungen.

Wie andere Autoren beobachtet haben^{25, 26}, führt die Umsetzung von MoCl_5 mit verschiedenen Sauerstoffdonatoren, wie z.B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, zum O/Cl-Austausch mit MoCl_5 , z.B.:



Dabei entstehen sekundär als Folgereaktion anstatt der zu erwartenden Addukte des MoCl_5 Komplexe verschiedener Molybdänoxidchloride:



Ein weiteres Beispiel wurde anhand des IR- Spektrums bei der Reaktion zwischen MoOCl_4 und Aceton beschrieben¹⁷. Diese Reaktion führt zur Chlorierung des Acetons und zur Uebernahme des Carbonylsauerstoffs durch das MoOCl_4 . Hierbei entstehen MoOCl_3 und MoO_2Cl_2 .

2.2. Darstellung von $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{OPCl}_3$

Es wurde versucht, durch Einleiten von Cl_2O in eine Lösung von MoCl_5 in POCl_3 ein Dichlorophosphat des Molybdäns darzustellen. Nach einiger Zeit änderte sich die Farbe der Lösung von dunkelrot nach hellgelb, und wenig später fiel ein hellgrüner Niederschlag aus.

Das IR- Spektrum deutet sowohl auf das Vorhandensein der O_2PCl_2 - Gruppe ($\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ bei 1190 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$ bei 1080 cm^{-1}) als auch auf die Ausbildung einer Molybdän- Sauerstoff- Doppelbindung (968 cm^{-1} , 942 cm^{-1}), sowie einer Mo-O-Mo- Brückenbindung (880 cm^{-1} , 760 cm^{-1}) hin¹⁸.

Die analytische Untersuchung der so dargestellten Substanz ergibt allerdings keine stöchiometrische Zusammensetzung.

Der Versuch wurde mehrere Male wiederholt bei verschiedenen MoCl_5 - Konzentrationen und unter Variati-

on der Einleitungsdauer des Cl_2O .

Die oben genannten Versuche zur Darstellung definierter Dichlorophosphate führten jedoch zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Auffällig bei diesen Reaktionen ist die Beobachtung, daß bei längerer Einleitungszeit von Cl_2O der Chlorgehalt der isolierten uneinheitlichen Dichlorophosphate abnimmt. Wahrscheinlich greift das Sauerstoffatom des Cl_2O nicht nur am Phosphoratom an, was zur Bildung der O_2PCl_2 -Gruppe führen würde², sondern in unkontrollierbarer Weise auch am Molybdän. Hierbei entstehen Oxo-Verbindungen des Molybdäns, die die Ursache für die Erniedrigung des Chlorgehalts sein können.

Bei einem dieser Versuche wurde die Reaktion beim Farbumschlag noch vor Ausbildung eines Niederschlages unterbrochen. Nach dem Abziehen von POCl_3 im Vakuum konnte eine weiße Substanz isoliert werden.

Die Untersuchungen zeigen, daß es sich auch bei dieser Verbindung um ein Gemisch handeln muß.

Aus diesem Gemisch wurde durch Sublimation im HV bei 80°C ein hellgelbes Sublimat erhalten.

Das IR-Spektrum zeigt keine Banden, die eine O_2PCl_2 -Gruppe andeuten. Nach den spektroskopischen und den analytischen Befunden handelt es sich bei dem Sublimat um das 1:1 Addukt von MoO_2Cl_2 und POCl_3 .

Die Entstehung von MoO_2Cl_2 steht in vollem Einklang

mit früheren Untersuchungen, bei denen die Reaktion von Cl_2O mit Metallchloriden bei Abwesenheit von POCl_3 zur Bildung von Metalloxidchloriden führt²⁹.

2.3. Versuche zur Darstellung von Dichlorophosphaten weiterer Uebergangsmetalle

2.3.1. Reaktionen von MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 und CuCl_2 mit $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$

Die wasserfreien Chloride MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 und CuCl_2 wurden durch Umsetzung der entsprechenden Acetate mit Acetylchlorid dargestellt³⁰.

Die oben genannten Chloride sind in $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ nicht löslich, was als Hauptgrund für das Ausbleiben der Bildung einheitlicher Dichlorophosphate gelten muß.

Die Reaktionsansätze von NiCl_2 bzw. CuCl_2 mit $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ wurden bis auf 170°C erhitzt. Es zeigten sich keine Anhaltspunkte für eine Reaktion. Im Gegensatz dazu wurde beobachtet, daß MnCl_2 bzw. CoCl_2 mit $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ reagierten.

Das Produkt, das bei der Umsetzung von MnCl_2 mit $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ entsteht, zeigt im IR- Spektrum Banden bei 1110 cm^{-1} und 990 cm^{-1} , die als $\nu_{\text{AS}}(\text{PO}_2)$ bzw. $\nu_{\text{S}}(\text{PO}_2)$ -Schwingungen angesehen werden können, und damit auf die Bildung eines Dichlorophosphates hinweisen.

Da MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 und CuCl_2 in POCl_3 nicht löslich sind, wurde ihre Umsetzung mit Cl_2O nicht versucht.

2.3.2 Reaktionen von TaCl_5 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ bzw. TaCl_5 , POCl_3 und Cl_2O

TaCl_5 wurde in $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ gelöst und die Lösung langsam auf etwa 170°C erhitzt.

Es fand keine Reaktion statt.

In eine Lösung von TaCl_5 in POCl_3 wurde Cl_2O einge-
leitet. Nach einiger Zeit fiel ein Niederschlag aus,
dessen Untersuchungen jedoch keine definierte Verbin-
dung ergaben.

2.3.3. Reaktionen von WCl_6 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ bzw. WCl_6 , POCl_3 und Cl_2O

WCl_6 wurde in $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ gelöst und das Reaktionsgemisch
auf etwa 170°C erwärmt. Auch in diesem Falle konnte
kein Reaktionsprodukt isoliert werden.

Ebenso zeigte die Umsetzung von WCl_6 in POCl_3 mit
 Cl_2O keine Reaktion.

Es ist anzunehmen, daß die stabile oktaedrische An-
ordnung im WCl_6 der Grund für das Ausbleiben der Re-
aktion mit $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ bzw. Cl_2O in POCl_3 ist, weil der
Primärschritt der Adduktbildung mit dem Solvens aus-
bleibt.

2.3.4. Reaktion von UCl_6 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ bzw. UCl_6 , POCl_3 und Cl_2O

Erhitzt man UCl_6 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ in CCl_4 als Lösungsmit-
tel einige Zeit unter Rückfluß, so erhält man einen
hellgrünen Niederschlag.

Ein ebenfalls hellgrüner Niederschlag entsteht beim Einleiten von Cl_2O in eine Lösung des UCl_4 in POCl_3 . Wie die analytischen Untersuchungen ergaben, handelt es sich bei den Substanzen um keine einheitlichen Verbindungen.

Die IR- Spektren deuten auf das Vorhandensein einer O_2PCL_2 - Gruppierung hin ($\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ bei 1205 cm^{-1} und $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$ bei 1091 cm^{-1}). Außerdem findet man im IR- Spektrum des nach der Cl_2O - Methode erhaltenen Präparats eine sehr starke Bande bei 950 cm^{-1} , die eine Uran- Sauerstoff- Doppelbindung anzeigt³¹.

2.4. Eigenschaften der Dichlorophosphate

2.4.1. Eigenschaften von $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCL}_2) \cdot \text{POCl}_3$

$\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCL}_2) \cdot \text{POCl}_3$ ist ein dunkelbraunes, sehr hygroskopisches Pulver, das in organischen Lösungsmitteln wie CCl_4 , CH_2Cl_2 , Benzol, Nitrobenzol, Cyclohexan und n-Pentan unlöslich ist. In POCl_3 ist $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCL}_2) \cdot \text{POCl}_3$ leicht löslich.

Der Schmelzpunkt liegt kongruent bei $79-81^\circ\text{C}$.

2.4.2. Eigenschaften von $\text{Cl}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PCL}_2)_2$

$\text{Cl}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PCL}_2)_2$ ist äußerst hygroskopisch und gegen Sauerstoff unbeständig.

Das violette Pulver läßt sich in organischen Lösungsmitteln wie CCl_4 , CH_2Cl_2 , Benzol und Nitrobenzol sowie auch in POCl_3 nicht lösen.

2.4.3. Eigenschaften von $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

$\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ ist eine grüne, grobkristalline Substanz, die sich in den oben genannten Lösungsmitteln ebenfalls nicht merklich löst.

$\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ wird durch Einwirkung von Feuchtigkeit bzw. Sauerstoff sehr schnell zersetzt. Die Verbindung läßt sich im HV nicht sublimieren; dabei erweist sie sich als thermisch bemerkenswert stabil.

2.5. Eigenschaften von $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$

Das hellgelbe, kristalline $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ wird sehr leicht hydrolysiert und läßt sich im HV bei 80°C sublimieren. In den Lösungsmitteln CCl_4 , CH_2Cl_2 , Benzol, n-Pentan, Cyclohexan ist $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ nicht löslich, dagegen wurde gute Löslichkeit in POCl_3 gefunden. Dies deutet auf die Möglichkeit zu weiterer Solvatisierung mit dem POCl_3 hin.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ zersetzt sich bei 124°C , ohne vorher zu schmelzen.

2.6. Magnetische Messung von $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

Es ergaben sich folgende molare, magnetische Suszeptibilitäten:

$$\chi_{\text{mol.}}^{\text{korr.}} = 11,54 \cdot 10^{-4} \text{ bei } T = 298^\circ\text{K}$$

$$\chi_{\text{mol.}}^{\text{korr.}} = 17,62 \cdot 10^{-4} \text{ bei } T = 195^\circ\text{K}$$

$$\chi_{\text{mol.}}^{\text{korr.}} = 36,55 \cdot 10^{-4} \text{ bei } T = 90^\circ\text{K}$$

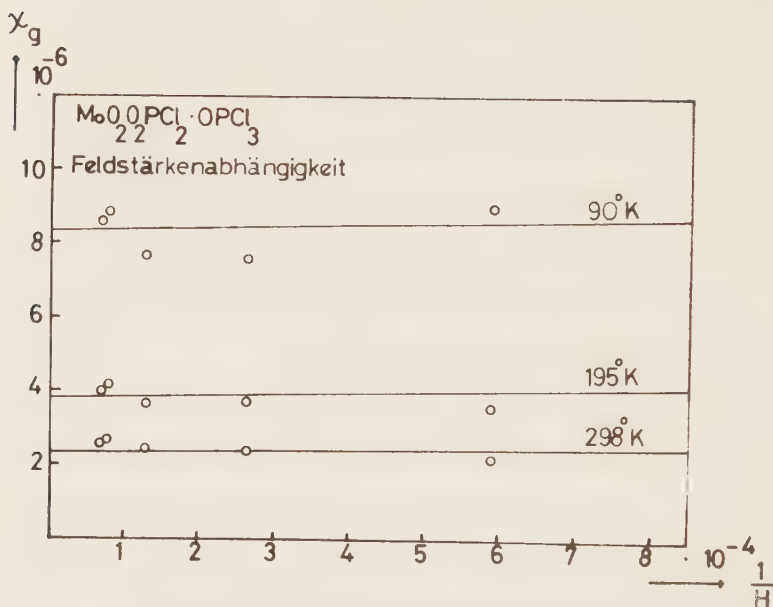


Abb. 1a

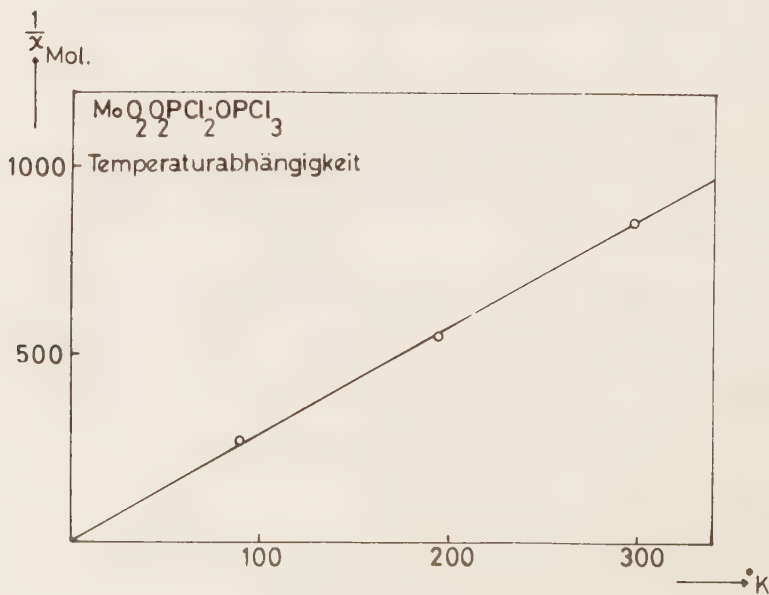


Abb. 1a zeigt die Feldstärkenabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität. Wie Abb. 1b zeigt, erfüllt diese Verbindung das Curie- Gesetz. Daraus errechnet sich ein magnetisches Moment von:

$$\mu = 1,68 \text{ B.M.}$$

Im Einklang mit dem analytischen Befund handelt es sich eindeutig um eine Molybdän(V)- Verbindung, in der die Mo- Atome untereinander nur in geringer Spin-Spin- Wechselwirkung stehen.

Der reine Spin- Wert für Mo(V) beträgt 1,73 B.M.

Ähnliche Werte wurden für Mo(V)- Sauerstoff- Verbindungen, die keine Mo-O-Mo- Brückenbindungen enthalten (Tab. 1a), gefunden.

Verbindung	μ B.M.	Lit.
$(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$	1,67	32
MoOCl_3	1,62	33
$\text{MoOCl}_3 \cdot \text{D}$	1,69-1,86	26, 34
MoOCl_4	1,70	35

Tab. 1a D = 2 (C₆H₅)₃AsO, 2 (C₆H₅)₃PO,
 4,4'- bipyridyl

Für Mo(V)- Verbindungen mit Mo-O-Mo- Brücken wurden niedrigere Werte gefunden (Tab. 1b).

Zur Deutung des unterschiedlichen magnetischen Ver-

Tab. 1b

Verbindung	μ B.M.	Lit.
MoO_2Cl	0,78	36
$\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{dipy})$	0,47	37
$\text{MoO}_3\text{Cl}_4(\text{dipy})_2$	0,84	
$\text{Mo}_2\text{O}_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_4$	< 0,5	38
$\text{Mo}_2\text{O}_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OPh})_2]_4$		

haltens dieser Mo(V)- Verbindungen kann man annehmen, daß das Vorhandensein von Mo-O-Mo- Bindungen Spin-Spin- Wechselwirkung der Mo- Atome ermöglicht und damit zur Erniedrigung des magnetischen Momentes führt. Die Erniedrigung der Momente kann auch eine Folge direkter Mo-Mo- Wechselwirkungen sein³⁷⁻⁴¹.

Erfahrungsgemäß tritt Mo(V) in seinen Verbindungen meistens sechsfach koordiniert auf, was bei der gegebenen Zusammensetzung $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCL}_2) \cdot \text{POCl}_3$ zur Diskussion von Mo-O-Mo- Brückenbindungen führt. Für eine derartige Gruppierung ist nach den bisherigen Erfahrungen ein wesentlich niedrigeres magnetisches Moment zu erwarten. Der dem reinen Spin- Wert nahekommende Betrag von 1,68 B.M. kann in erster Linie auf die Ausbildung der einen größeren interatomaren Mo-Mo- Abstand bedingenden O-P-O- Brücken der Dichlorphosphatgruppen zurückgeführt werden, der einen magnetischen

Superaustausch verhindert.

2.7. IR- Spektren der Dichlorophosphate

2.7.1. IR- Spektrum von $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

Abb. 2 zeigt das IR- Spektrum des $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$,

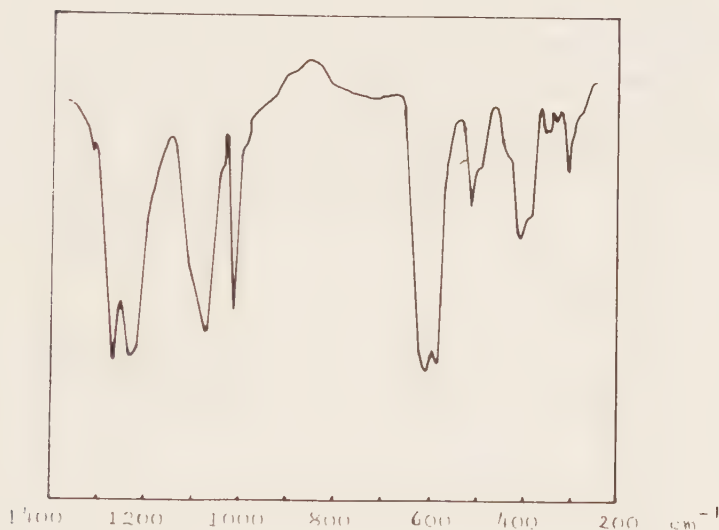


Abb.2: IR- Spektrum des $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

In Tab. 2 sind die genauen Frequenzmaxima verzeichnet, sowie die Zuordnungsvorschläge angegeben.

Die Bande bei 1270 cm^{-1} ist der $\text{P}=\text{O}$ - Valenzschwingung

eines als Solvensmolekül fungierenden POCl_3 - Moleküls zuzuordnen. $\nu(\text{P=O})$ im freien POCl_3 liegt bei 1290 cm^{-1} ⁴²; die beobachtete langwellige Verschiebung deutet auf eine Verringerung der P=O - Bindungsordnung, hervorgerufen durch Koordinierung des Sauerstoffatoms an Vanadium (vergl. hierzu Wartenberg und Goubeau⁴³).

Tab. 2: IR-SPEKTRUM von $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

cm^{-1}	Int.*	Zuordnung
1270	st	$\nu(\text{P=O}) \quad \text{POCl}_3$
1233	st	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$
1085	st	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$
1009	st	$\nu(\text{V=O})$
605	sst	} $\nu(\text{PCl}_2), \nu(\text{PCl}_3)$
590	sst	
508	m	$\nu_{\text{as}}(\text{VO}_2)$
495	s	
425	Sch	} $\nu(\text{VCl}_2), \delta(\text{PO}_2)$
404	m	
387	m	
358	ss	} $\delta(\text{PCl}_2), \delta(\text{PCl}_3)$
352	ss	
347	ss	
302	s	

* sst = sehr stark, st = stark, m = mittel,
s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter

Die beiden sehr intensiven Absorptionen bei 1233 und 1085 cm^{-1} sind charakteristisch für die zweifach koordinierende PO_2Cl_2 - Gruppe. Gegen ein brückenverknüpfendes Strukturelement (2) sprechen die übrigen Eigenschaften, so daß als wahrscheinlichste Baugruppe das Chelat (1) in Betracht kommt. Es unterscheidet sich von dem Ion (4) nur durch das Maß an Polarität der Metall- Sauerstoffbindungen.

Dagegen ist Modell (3) Abb.3 eindeutig auszuschließen, da abgesehen von der damit bedingten Koordinationszahl 5 für das Vanadium, PO - Valenzschwingungen bei etwa 1300 cm^{-1} ($\nu\text{P=O}$) und etwa 800 cm^{-1} ($\nu\text{P-O}$) auftreten müßten, was nicht beobachtet wird.

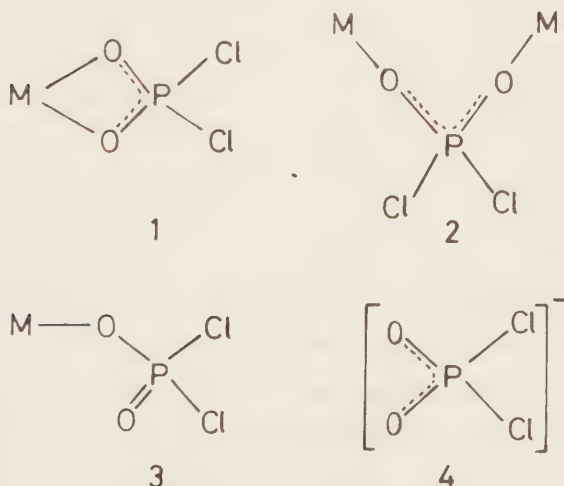


Abb. 3

Im Zusammenhang mit der eindeutig als $V=O$ -Valenzschwingung mit terminalem Charakter bei 1009 cm^{-1} zuzuordnende Bande (vergleichbare $V=O$ -Schwingungen liegen bei 1035 cm^{-1} ($VOCl_3$)⁴⁴ und für zahlreiche Vanadylkomplexe zwischen $900 - 1035\text{ cm}^{-1}$,⁴⁵), läßt sich folgender Strukturvorschlag ableiten (Abb.4):

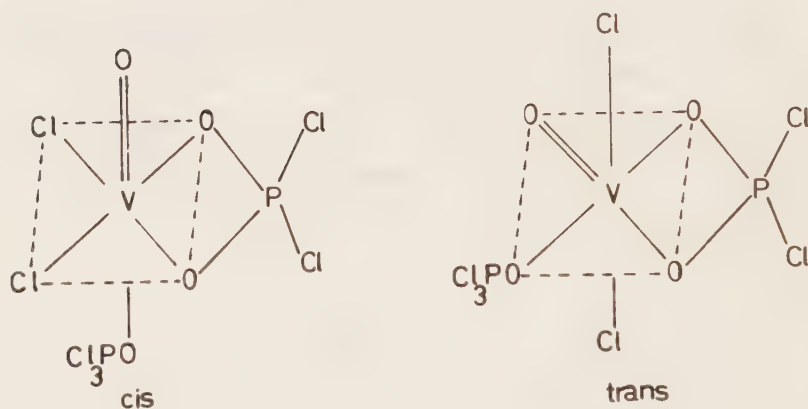


Abb. 4

Die geringfügige langwellige Verschiebung der $V=O$ -Valenzschwingung gegenüber vierfach koordinierten Vergleichsverbindungen kann in erster Linie auf die Erhöhung der Koordinationszahl auf 6 zurückgeführt werden. Die relativ niedrige Lage der PO_2 -Valenzschwingungen im Vergleich zu dem ionogenen $Be^{2+}[O_2PCl_2]^{--}$ und das Erscheinen einer Vanadium-

Sauerstoff- Valenzschwingung mit Einfachbindungscharakter bei 508 cm^{-1} (eventuell einer zweiten bei 495 cm^{-1}) sind weitere Beweise für den genannten Strukturvorschlag.

Eine Unterscheidung zwischen dem Vorliegen einer Form mit cis- Stellung der Cl- Atome und einer trans- Stellung ist schwingungsspektroskopisch nicht möglich, da beide Isomere höchstens die Symmetrie C_s haben.

Wegen der dunkelbraunen Farbe von $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ war es nicht möglich, ein Raman- Spektrum aufzunehmen.

2.7.2. IR- Spektrum von $\text{Cl}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$

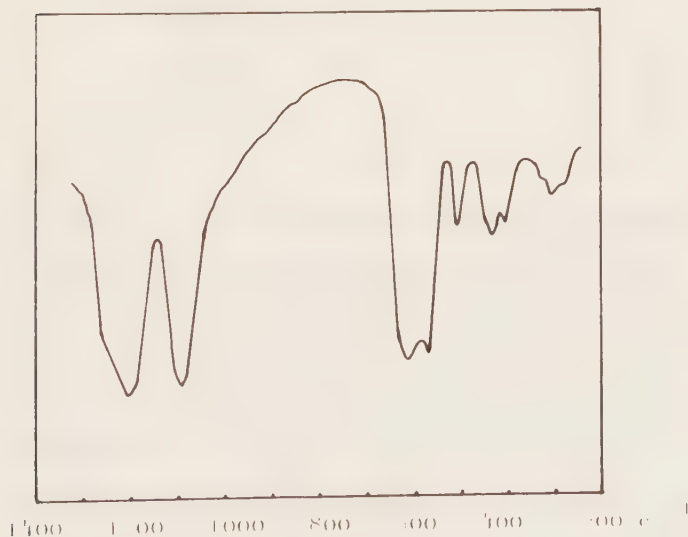


Abb.5: IR- Spektrum von $\text{Cl}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$

Abb.5 zeigt das IR- Spektrum des $\text{Cl}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$, Tab.3

enthält die genauen Frequenzen sowie die Zuordnungsvorschläge.

Tab.3: IR- SPEKTRUM von $\text{Cl}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$

cm^{-1}	Int.	Zuordnung
1206	st	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$
1094	st	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$
612	sst	$\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_2)$
579	sst	$\nu_{\text{s}}(\text{PCl}_2)$
505	s-m	$\nu(\text{V-O}_4)$
436	s-m	$\nu_{\text{as}}(\text{VCl}_2)$
404	s	$\delta_{\text{as}}(\text{PO}_2)$
330	ss	$\delta_{\text{s}}(\text{PO}_2)$
305	s	$\delta_{\text{as}}(\text{PCl}_2)$
280	s	$\delta_{\text{s}}(\text{PCl}_2)$

Die Unlöslichkeit des $\text{Cl}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$ in unpolaren sowie in relativ polaren Lösungsmitteln wie z.B. POCl_3 deutet auf eine polymere Struktur hin.

Das IR- Spektrum ist auffällig bandenarm und zeigt keine P=O- Valenzschwingung im Bereich von 1250 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1} , was die Funktion der Gruppe als einzähnigen Liganden ausschließt. Deshalb kann man annehmen, daß jede O_2PCl_2 - Gruppe als zweizähniger Ligand fungiert, was zu einer oktaedrischen Umgebung des Vanadiums führt. Da sowohl im Bereich der Vanadium- Sauerstoff- Valenz-

schwingungen nur eine Bande bei 505 cm^{-1} gefunden wird, als auch im Erwartungsbereich der V-Cl- Valenzschwingungen^{44,46} nur eine Bande bei 436 cm^{-1} auftritt, folgt hieraus der Strukturvorschlag wie ihn Abb.6 zeigt.

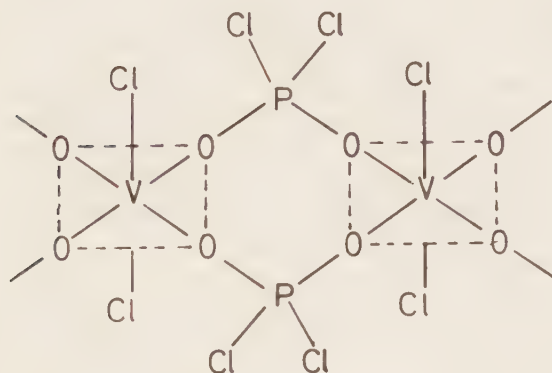


Abb. 6

In diesem ist für die Umgebung der Vanadiumatome die hohe, lokale Symmetrie D_{4h} gegeben, die am besten mit den spektroskopischen Befunden übereinstimmt. Polymere Achtring-Strukturen werden für die meisten Dichlorophosphate diskutiert (z.B. auch für $\text{Nd}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_3$)¹⁶⁻¹⁸. Die langwellige Verschiebung der Vanadium-Chlor-Valenzschwingung im $\text{Cl}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$ (436 cm^{-1}) gegenüber der dreifach entarteten Valenzschwingung des VCl_4 (475 cm^{-1}) stimmt mit der Erhöhung der Koordinationszahl überein. Die niedrige Lage von $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ -Valenz-

schwingung bei 1206 cm^{-1} im Vergleich zu 1233 cm^{-1} im $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ (2.7.1. S.17) hängt möglicherweise mit der Abwesenheit einer $\text{V}=\text{O}$ - Bindung zusammen. Das Fehlen einer $\text{V}=\text{O}$ - Bindung sollte zu einer Verstärkung der VO_4 - Bindungen und zu einer Schwächung der PO_2 - Bindungen führen, was sich in der langwelligen Verschiebung von $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ äußert. Bemerkenswerterweise bleibt allerdings die erwartete kurzwellige Verschiebung von $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_4)$ aus, was seine Ursache in dem Vorhandensein des mit einem Elektron besetzten 3d-Zustands (Elektronenkonfiguration $^1t_{2g}$) des vierwertigen Vanadiums haben kann.

2.7.3. IR- Spektrum von $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

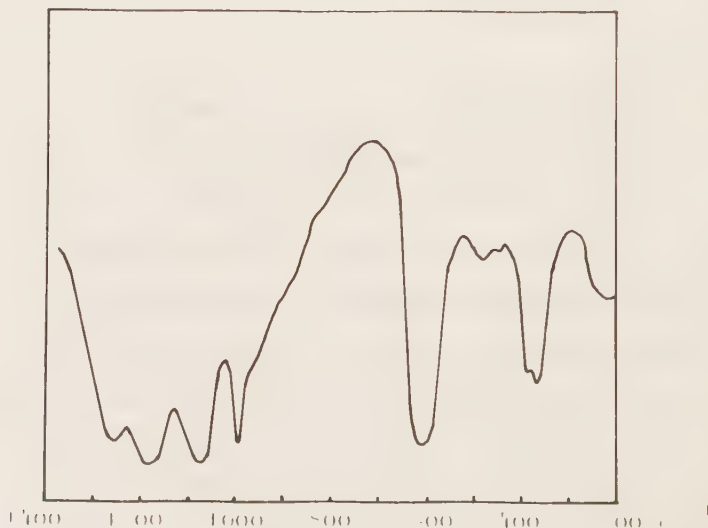


Abb.7: IR- Spektrum von $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

Abb. 7 zeigt das IR- Spektrum von $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$.
In Tab. 4 sind die Frequenzen und die Zuordnung angegeben.

Tab.4: IR- SPEKTRUM von $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

cm^{-1}	Int.	Zuordnung
1268	s	$\nu(\text{P}=\text{O})$ POCl_3
1178	m	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$
1080	m	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$
995	m	$\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$
610	sst	} $\nu(\text{PCl}_2), \nu(\text{PCl}_3)$
575	Sch	
490	s	$\nu_{\text{s}}(\text{PCl}_2)$
450	ss	$\nu(\text{Mo}-\text{O})$
390	m-st	$\delta_{\text{s}}(\text{PO}_2)$
368	m-st	$\delta_{\text{as}}(\text{PO}_2)$

Das IR- Spektrum ist sehr bandenarm, was auf eine verhältnismäßig hohe, zumindest lokale Symmetrie schließen läßt. Im Zusammenhang mit der Zuordnung der Bande bei 995 cm^{-1} zu einer $\text{Mo}=\text{O}$ - Schwingung mit terminal gebundenem O- Atom (Lit. Vergleiche^{28, 41}) und der Abwesenheit von direkten $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ - Brücken, die sich im Spektrum mit Banden im Bereich von 800 cm^{-1} zu erkennen geben müßten (Lit. Vergleich²⁸), läßt sich folgender plausibler Strukturvorschlag machen (Abb.8, S.26):

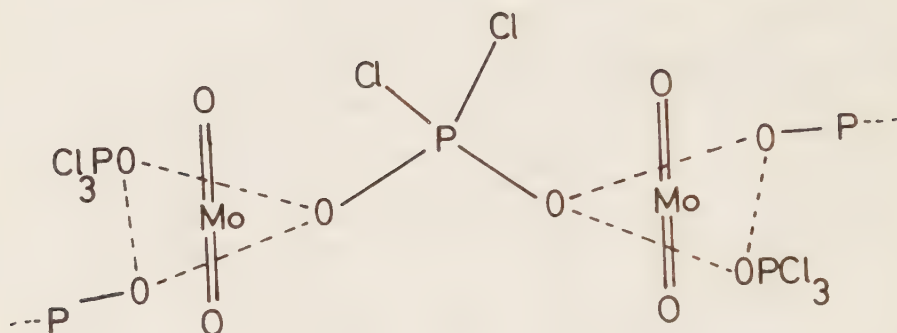


Abb. 8

Die polymere Beschaffenheit des Vorschlags steht in Einklang mit der nicht meßbaren Flüchtigkeit und den Löslichkeitsverhältnissen. Aus dem hohen Wert der magnetischen Suszeptibilität (1,65 B.M.) war bereits früher auf Abwesenheit von Mo-O-Mo-Brücken geschlossen worden, was durch das Spektrum bestätigt wird. Das Mo-Atom erreicht eine verhältnismäßig hohe, lokale Symmetrie, die der Bande bei 995 cm^{-1} antisymmetrischen Charakter zuweist und in ihrem nur einzähligen Auftreten ein Argument für die vorgeschlagene trans-Stellung der beiden terminalen O-Atome ist. Allerdings ist es möglich, daß sich die für C_s bzw. C_{2v} symmetrierlaubte symmetrische O=Mo=O-Valenzschwingung im langwelligen Abfall der asymmetrischen Schwingungsbande verbirgt. Die restlichen Banden des Spektrums können wie in Tab.4

zwanglos zugeordnet werden.

2.8. Schwingungsspektren von $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$

Die Abb.9 und 10 (S.28) zeigen das IR- bzw. Raman-Spektrum von $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$.

Tab.5 (S.29) enthält die genauen Frequenzen sowie die Zuordnungsvorschläge.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ läßt sich im Vakuum leicht sublimieren, was auf eine monomere Struktur des $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ im Gaszustand schließen läßt. Für MoO_2Cl_2 wurde ebenfalls im Gaszustand eine monomere Struktur nachgewiesen^{47, 48}. Ob in der Gasphase für das POCl_3 - Solvat eine Dissoziation in MoO_2Cl_2 und POCl_3 eintritt, muß zunächst als Vermutung bestehen bleiben.

Das Schwingungsspektrum des im festen Zustand polymeren MoO_2Cl_2 ist bekannt^{47, 49}, ebenso das des Monohydrats, $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{50, 51}. Da sich im Schwingungsspektrum des $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ im Bereich der Mo-O- und Mo-Cl- Schwingungen auffällige Aehnlichkeiten mit dem Spektrum des Hydrats ergeben, liegt eine Zuordnung in Anlehnung an diese nahe. Für $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ wird eine ähnliche Struktur wie für das $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ anhand der Schwingungsspektren angenommen, wobei an die Stelle des H_2O Liganden ein POCl_3 Ligand tritt.

Nach der Kristallstruktur des $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{50, 52} ist in dieser Verbindung das Mo- Atom verzerrt oktaedrisch umgeben (Abb.11, S.31), wobei der alternierend lange

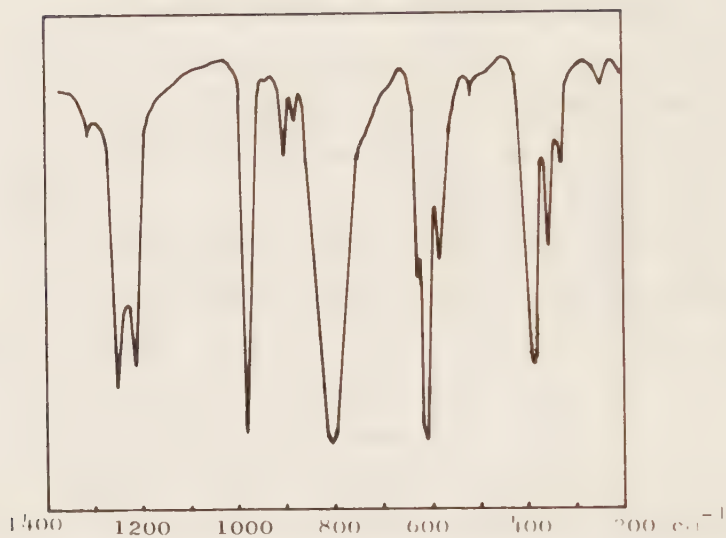


Abb.9: IR- Spektrum von $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$,

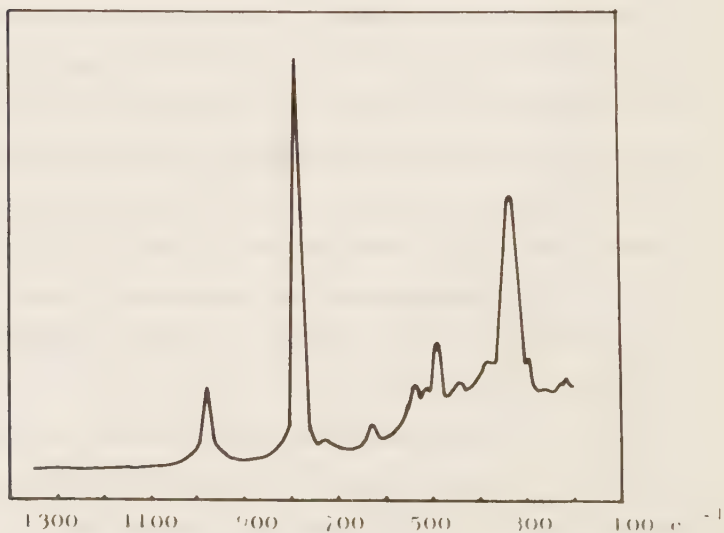


Abb.10: Raman- Spektrum von $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$,

Tab. 5: SCHWINGUNGSSPEKTREN von $\text{MoO}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$

cm ⁻¹	IR		Raman		Zuordnung
	Int.	cm ⁻¹	Int.		
1305	s				$\nu(\text{P=O})$ freies POCl_3
1250	sst				
1209	sst				$\nu(\text{P=O})$ Fermi Res.
978	sst	972	m		$\nu(\text{Mo=O})$
900	s				
883	ss				
804	sst	788	sst		$\nu(\text{Mo-O-Mo})$ Brücken
629	m	620	s		
610	sst				$\nu(\text{PCl}_3)$
588	m				
		530	s		
511	ss	513	ss		
		488	m		$\nu(\text{Mo-O})$

Fortsetzung Tab.5

387	ss	444	ss	vas(MoCl ₃)
350	ss	380	ss	vs (MoCl ₃)
337	m-ss			ds (PCl ₃)
	s	323	ss	
		290	ss	ds(PCl ₃)
245	ss			
		220	ss	
		208	ss	

Mo-O- Abstand innerhalb der Kette das Verständnis für den Kettenabbruch beim Verdampfungsvorgang schafft.

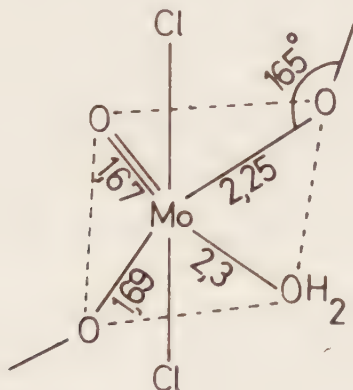


Abb.11

Auch diese Analogie beobachten wir bei $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$,

Das Bandenpaar bei $1250/1209 \text{ cm}^{-1}$ ist der - vermutlich durch Fermi- Resonanz mit der $\nu_{\text{as}}\text{POCl}_3$ bei 610 cm^{-1} aufgespaltenen - PO- Valenzschwingung des POCl_3 - Moleküls zuzuordnen. Die sowohl im IR- Spektrum (978 cm^{-1}) als auch im Raman- Effekt (972 cm^{-1}) sehr starke Bande gehört der Mo=O- Schwingung mit terminalem Charakter an, während für die Brückenschwingung Mo-O-Mo^{28} mit asymmetrischem Charakter die IR- Bande bei 804 cm^{-1} , mit symmetrischem die Raman- Linie bei 788 cm^{-1} in Betracht kommt.

Im $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist im IR- Spektrum diese Kettenschwingung in ein Dublett $810/830 \text{ cm}^{-1}$ aufgespalten. (S.Tab.6)

Tab.6: SCHWINGUNGSSPEKTREN von $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und
 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$			Zuordnung
IR	Raman		IR	Raman		
Int.		Int.	Int.		Int.	
970 sst		972 m	978 sst		972 m	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$
915 s		917 ss	900 s		?	
			883 ss		?	
830 sst	}					
		813 sst	804 sst		788 sst	$\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$
810 sst						

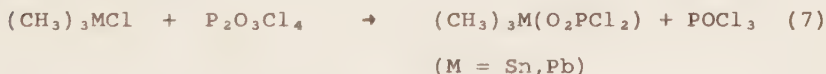
Im $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ ist die Bande bei 804 cm^{-1} verhältnismäßig breit. Unklar ist die Herkunft der beiden schwachen Banden bei 900 und 883 cm^{-1} im IR- Spektrum des $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$. Auch im Hydrat werden Banden bei 917 und 652 cm^{-1} gefunden, die dort allerdings einer beginnenden Umwandlung zugerechnet werden. Nicht mit Sicherheit zugeordnet werden kann die zu erwartende Mo-O- Valenzschwingung des koordinierten O- Atoms des POCl_3 - Moleküls. Möglicherweise kommt hierfür die Raman- Bande bei 488 cm^{-1} (IR: 511 cm^{-1} ?) in Frage, die immerhin in einer plausiblen Relation zur Zuordnung von Schröder, Krebs und Mattes⁵⁰ für die entsprechende Schwingung des $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (535 RE , 560 IR) stehen würde. Unproblematischer ist dagegen die Zuordnung der Schwingungen bei 387 und 350 cm^{-1} zu MoCl_2 - Valenzschwingungen. Als Vergleich dient MoO_2Cl_2 . (401 und 376 cm^{-1})^{47,49}.

Die von Schröder, Krebs und Mattes für $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 450 und 465 cm^{-1} als schwache Banden im IR-Spektrum zu asymmetrischen MoCl_2 -Valenzschwingungen zugeordneten Banden sind sicher fehlerhaft.

2.9. Darstellung von metallorganischen Dichlorophosphaten von Zinn und Blei

2.9.1. Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$

Läßt man $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$ in überschüssigem $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ gelöst bei Zimmertemperatur stehen, so bilden sich nach einiger Zeit weiße Kristalle, bei denen es sich um Trimethylzinn- bzw. Trimethylblei- Dichlorophosphate handelt:



2.9.2 Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$

Nach dem gleichen Verfahren wie unter (2.9.1.) beschrieben, kann auch $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$ dargestellt werden:



2.10. Versuche zur Darstellung von metallorganischen Dichlorophosphaten des Siliciums und Germaniums

2.10.1. Aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ werden in $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ gelöst. Auch nach längerem Stehenlassen bei Zimmertemperatur und beim Erhitzen bis auf 150°C konnte keine Reaktion

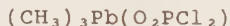
festgestellt werden. Wahrscheinlich unterbleibt hier die für den Reaktionsablauf notwendige Adduktbildung zwischen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$. Hier scheint die Atomgröße eine Rolle zu spielen; die relativ kleinen Si- bzw. Ge- Atome sind von vier Liganden bereits so stark abgeschirmt, daß keine Adduktbildung mehr möglich ist. Im Falle von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$ ermöglichen die großen Sn-bzw. Pb- Atome die primäre Bindung solcher Addukte. Demgegenüber war es bereits früher anderen Autoren gelungen, durch gleichzeitige Spaltung der Si-O-Si- bzw. der Ge-O-Ge- Brücke mittels $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ zu den gewünschten Trimethylelementdichlorophosphaten zu gelangen^{5,3,5,4}:



(Y = Si, Ge)

2.11. Eigenschaften der metallorganischen Dichlorophosphate

2.11.1. Eigenschaften von $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ und



$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ sowie $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ sind weiße, kristalline Substanzen, die an der Luft für kurze Zeit nicht sehr hygroskopisch sind. Die Substanzen sind in POCl_3 und in anderen Lösungsmitteln wie z.B. CCl_4 , CH_2Cl_2 , Benzol, Nitrobenzol, Pentan, Hexan nicht löslich, was auf polymeren bzw. ionischen Charakter hindeutet.

$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ zersetzen sich leicht in Wasser. Die Schmelzpunkte betragen für $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ 143°C , für $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ $133-135^\circ\text{C}$.

2.11.2. Eigenschaften von $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$

$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$ hat ähnliche Eigenschaften wie $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ (2.11.1.); der Schmelzpunkt liegt mit über 300°C allerdings wesentlich höher.

2.12. Schwingungsspektren der metallorganischen Dichlorophosphate von Zinn und Blei

2.12.1. Schwingungsspektren von $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$

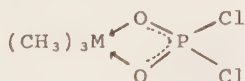
Abb.12 und 14 zeigen die IR-Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$, Abb.13 und 15 die Raman-Spektren. In Tab.7 sind die genauen Frequenzen sowie die Zuordnungsvorschläge aufgeführt.

Man kann für die Strukturen dieser Verbindungen drei verschiedene Strukturmöglichkeiten diskutieren:

1. Eine ionische Struktur $[(\text{CH}_3)_3\text{M}]^+ [\text{O}_2\text{PCl}_2]^-$

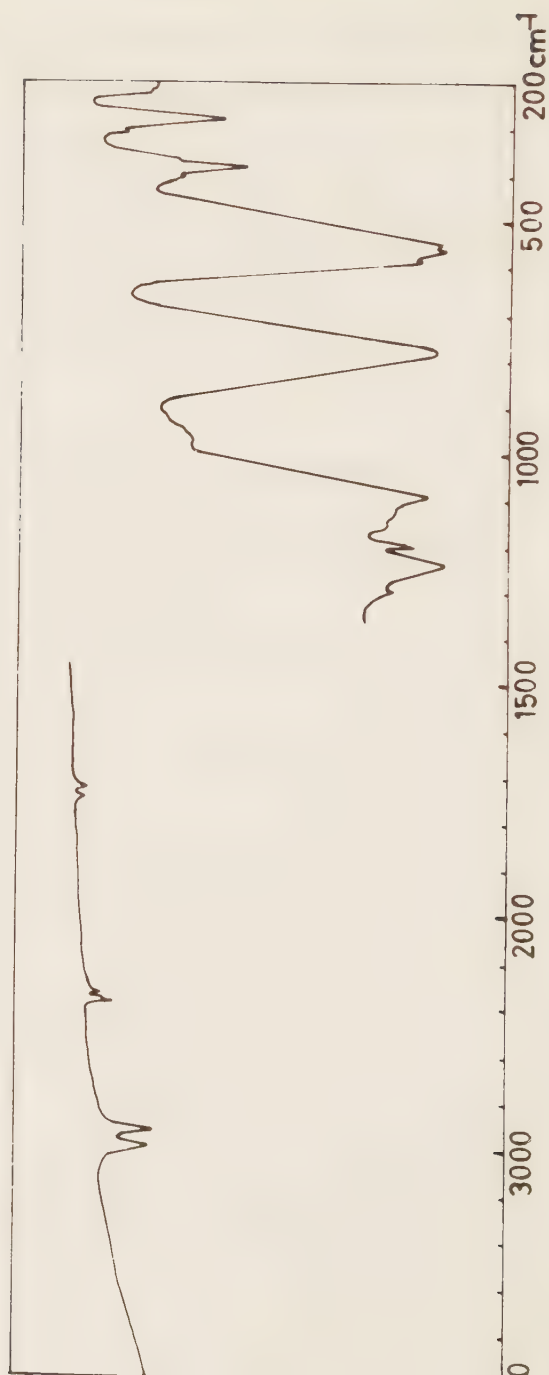
(M = Sn, Pb)

2. Eine chelatartig gebundene O_2PCl_2 - Gruppe



3. Eine polymere Struktur, wobei O_2PCl_2 eine Brückenfunktion zwischen benachbarten Metallatomen ausübt (Abb.16)

Abb. 12: IR-Spektrum des $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ (in Nujol)



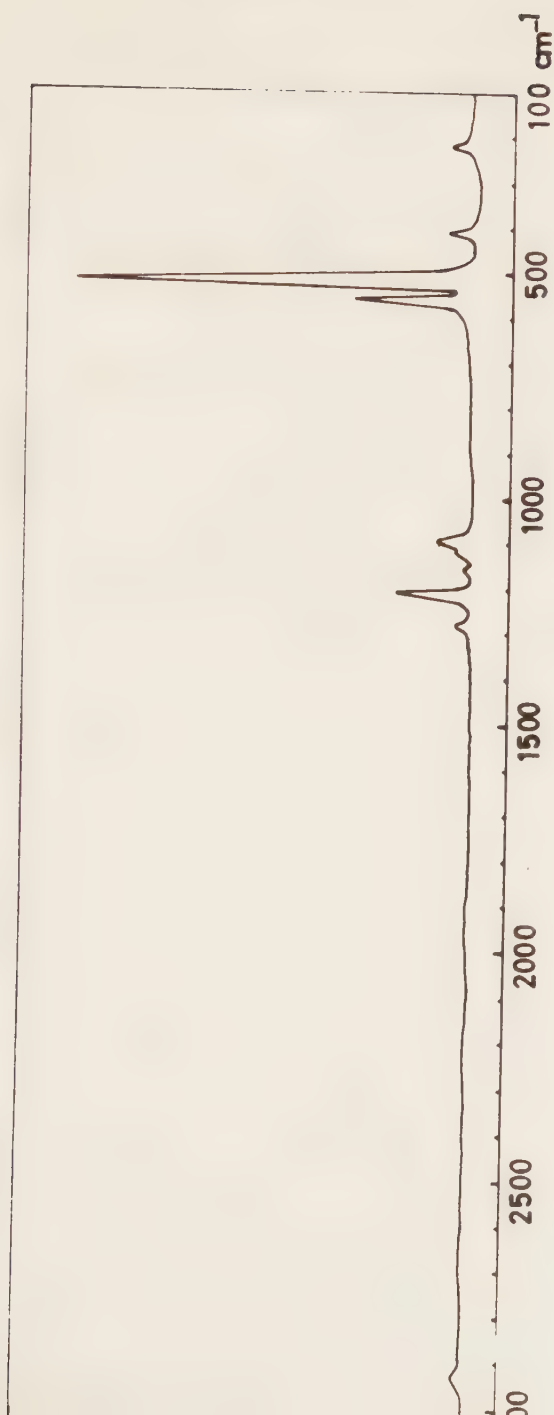
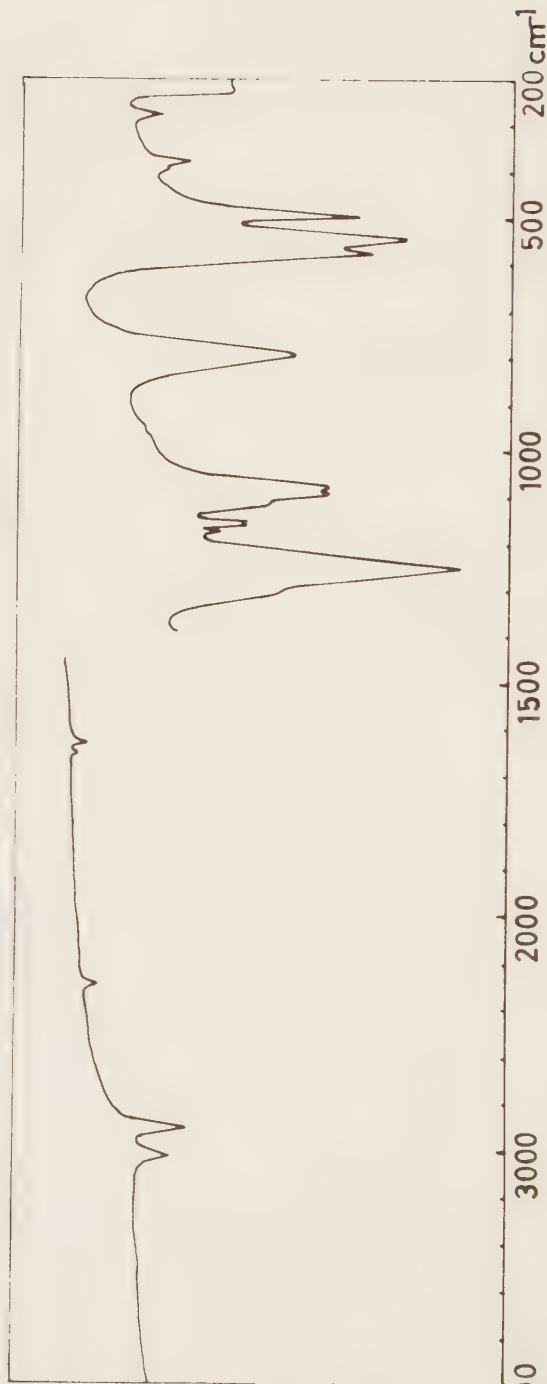


Abb. 13: Raman-Spektrum des $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCL}_2)$

Abb. 14: IR-Spektrum des $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCL}_2)$ (in Nujol)



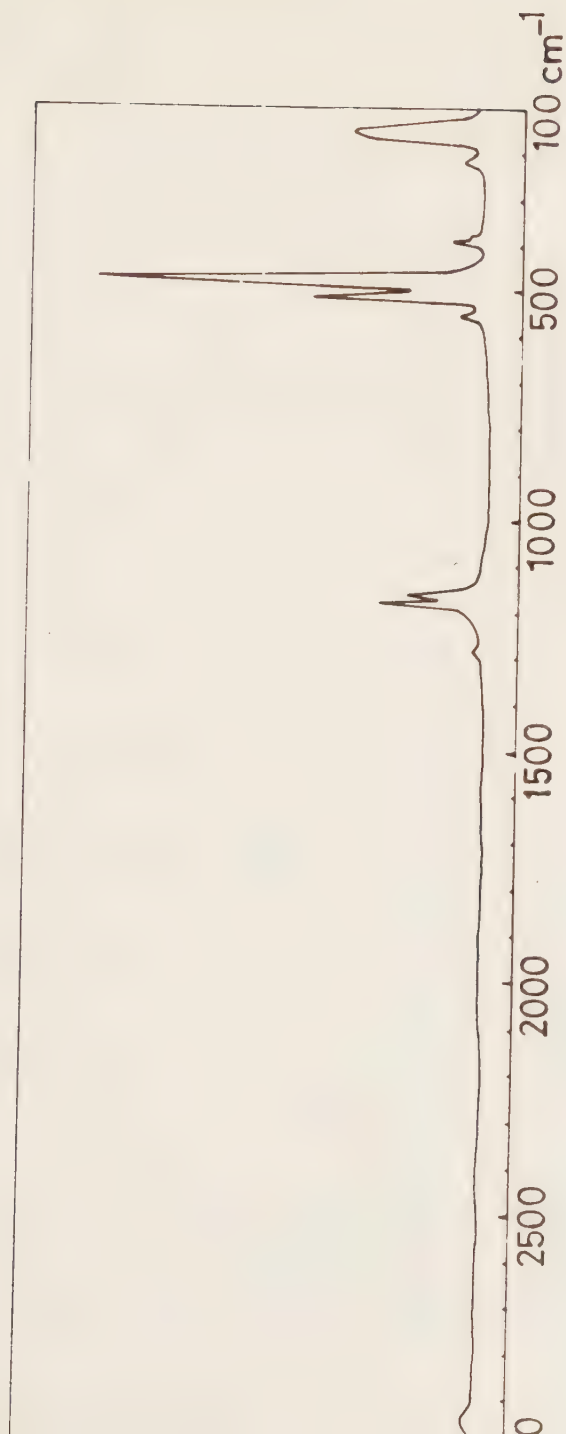


Abb. 15: Raman-Spektrum des $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCL}_2)$

Tab. 7: SCHWINGUNGSSPEKTREN von $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCL}_2)$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCL}_2)$

$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCL}_2)$				$(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCL}_2)$			
cm ⁻¹	IR		cm ⁻¹	IR		cm ⁻¹	Zuordnung
	Int.	Raman		Int.	Raman		
		Int.			Int.		
3000	s-m		3019	s	3030	ss	vas(CH ₃)
2918	s-m	2925	2927	s-m	2935	s	vs (CH ₃)
2384	s		2297	s			
2320	s						
1755	ss		1657	ss			
1720	s		1628	s			
1297	ss	1287			1294	ss	
1245	m		1256	sst			vas(PO ₂)
1202	ss	1206	1173	ss	1175	st	
1198	ss		1163	s	1165	m-st	
		1160	1159	s			

} $\delta s(\text{M}-\text{CH}_3)$

Fortsetzung Tab. 7

1094	m	1130	ss	1125	Sch	}	$\nu_s (\text{PO}_2)$
		1097	s-m	1095	m		
				1078	m		
780	sst			795	st		$\rho (\text{M-CH}_3)$
586	sst			573	st		$\nu_{\text{as}} (\text{PCL}_2)$
567	sst			548	sst	s	$\nu_s (\text{PCL}_2)$
554	sst	557	m	498	st	504	$\nu_{\text{as}} (\text{MC}_3)$
		522	sst			473	$\nu_s (\text{MC}_3)$
403	s	403	s	395	ss	397	$\delta_s (\text{PO}_2)$
387	m			382	s		$\delta_{\text{as}} (\text{PO}_2)$
372	s						$\nu (\text{M-O}_2)$
287	m-st			274	s		$\delta_{\text{as}} (\text{PCL}_2)$
		214	ss			210	$\delta_s (\text{PCL}_2)$
						140	$\delta (\text{MC}_3)$

Für den unter 3. in Abb.16 schematisch wiedergegebene

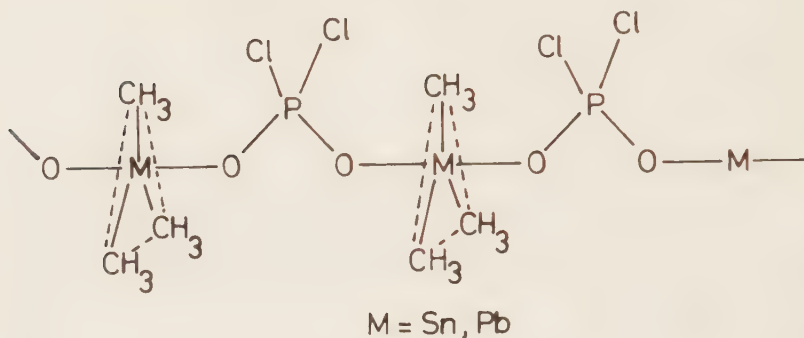


Abb.16

nen Strukturvorschlag sprechen alle experimentellen Befunde:

Dem Mößbauer-Spektrum des $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ (2.13.) ist mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 1,26 \text{ mm/sec}$ ein deutlich kovalenter Bindungsanteil der Sn-O- Bindungen zu entnehmen. Gleichzeitig ist der Wert der Quadrupolaufspaltung ($4,01 \text{ mm/sec}$) kennzeichnend für fünffach koordiniertes Zinn.

Der Strukturvorschlag 1 der rein ionogenen Bindungsbeziehung kann daher ausgeschlossen werden, was auch mit dem Auftreten einer Sn-O- Valenzschwingung im IR-Spektrum bei 372 cm^{-1} und den Beobachtungen der PO_2 - Frequenzlagen (s.Tab.7) in Einklang steht.

Die monomere Formulierung des Strukturvorschlages 2

kann aus Gründen des geringen Dampfdruckes , der Löslichkeitsverhältnisse, nach dem Vergleich zwischen berechnetem und beobachtetem Mößbauer-Spektrum (vergl. 2.13.) und insbesondere nach den Befunden des Schwingungsspektrums ebenfalls ausgeschlossen werden. Dieses läßt sich nämlich auf der Basis einer planaren Baugruppe $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ mit der lokalen Symmetrie D_{3h} und der Brückenbaugruppe $-\text{O}_2\text{PCl}_2$ der lokalen Symmetrie C_{2v} interpretieren. Eine chelatgebundene O_2PCl_2 - Gruppe würde keine planare SnC_3 - Anordnung zulassen und zu einer Symmetrierniedrigung führen. Das Erwartungsspektrum für das planare Gerüst SnC_3 ist in Abb.17 zusammengestellt.

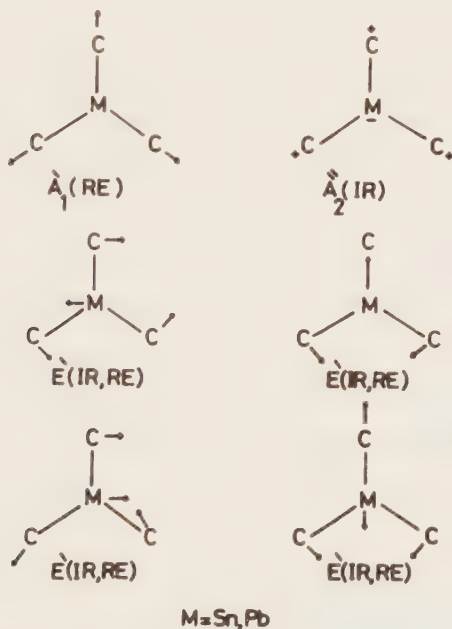


Abb.17

Danach ist nur die zweifach entartete SnC_3 -Valenzschwingung der Klasse E' IR-aktiv, die mit 554 cm^{-1} unschwer zugeordnet werden kann und in dem erwarteten Frequenzbereich auftritt⁵⁵. Diese Schwingung muß nach den Auswahlregeln auch im Raman-Effekt zu beobachten sein, was mit der mittelstarken Bande bei 557 cm^{-1} erfüllt ist. Demgegenüber ist die symmetrische SnC_3 -Valenzschwingung der Klasse A_1' nur im Raman-Spektrum zu erwarten, wo mit 522 cm^{-1} eine sehr intensive Bande auftritt, die keine Koinzidenz im IR-Spektrum aufweist. Einen ganz analogen Sachverhalt beobachtet man bei der Bleiverbindung, $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$; hier findet man die E' -Schwingung bei 498 cm^{-1} (504 RE), die A_1' -Schwingung bei 473 cm^{-1} . Da die übrigen physikalischen Eigenschaften, die geringe Flüchtigkeit, Unlöslichkeit, Schmelzpunktsverhalten etc. der Zinnverbindung sehr stark analog sind, kann auch für $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ eine vergleichbare Struktur vorgeschlagen werden. Allerdings scheint diese etwas stärker polare Pb-O-Bindungen zu enthalten, was sich in der Nichtbeobachtbarkeit einer entsprechenden Valenzschwingung äußert. Zu erwähnen bleibt noch, daß die Aufspaltung der symmetrischen PO_2 -Valenzschwingung bei der Bleiverbindung ($1095/1078\text{ cm}^{-1}$) wahrscheinlich auf Fermi-Resonanz ($2 \times 548\text{ cm}^{-1}$) zurückzuführen ist.

Die inneren Schwingungen der O_2PCl_2 -Baugruppen lassen sich problemlos zuordnen. (s. Tab. 7.)

Polymere Strukturen wurden für zahlreiche fünffach koordinierte Organozinn-carboxylate $R_3SnOCOR'$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$; $R' = \text{Alkyl}$)⁵⁶⁻⁵⁹, Trimethylzinnhaloacetate⁶⁰, für Trimethylzinn-Sulfat-Selenat-Chromat und für $(CH_3)_3SnX$ ⁶¹ ($X = ClO_4^{62}, BF_4, AsF_6, SbF_6^{63,64}$) vorgeschlagen.

Eine aufgrund des IR-Spektrums angenommene ionische Form für einige Trimethylzinn-carboxylate⁶⁵ wurde dagegen mit Hilfe weiterer IR-spektroskopischer Untersuchungen widerlegt⁶⁶. Demgegenüber liegen $(CH_3)_3PbX$ bzw. $(CH_3)_2PbX_2$ ($X = O_2SCH_3, O_3SCH_3$), $[(CH_3)_3Pb]_2SO_4$ und $(CH_3)_2PbSO_4$, wie die Interpretation ihrer IR-Spektren zeigt, als ionische Verbindungen vor⁶⁷, wobei das PbC_3 -Gerüst planar ist (D_{3h}).

2.12.2. Schwingungsspektren von $(CH_3)_2Sn(O_2PCL_2)_2$

Abb.18 zeigt das IR-Spektrum von $(CH_3)_2Sn(O_2PCL_2)_2$. In Tab.8 sind die genauen Frequenzen, sowie die Zuordnungsvorschläge angegeben.

Das Mößbauer-Spektrum beweist für $(CH_3)_2Sn(O_2PCL_2)_2$ eine oktaedrische Umgebung der Liganden um das Zinn-Atom (2.13.).

Eine Entscheidung, ob die Methylgruppen in cis oder trans Stellung zueinander stehen, kann mit Hilfe der Schwingungsspektren getroffen werden.

Bei trans Stellung der Methylgruppen (D_{4h}), muß Alternativverbot zwischen den IR- und Raman-Banden zu beobachten sein. Die Banden bei 558 cm^{-1} im IR-Spektrum und bei 535 cm^{-1} im Raman-Spektrum, die als ν_{as} bzw. ν_s

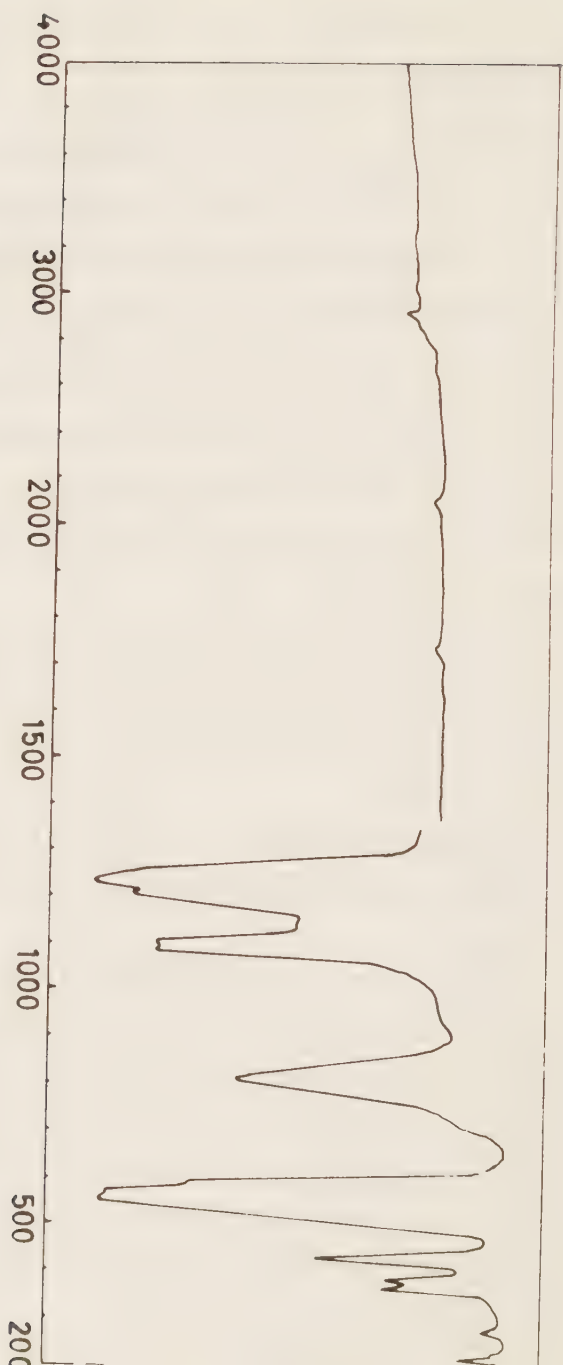


Abb. 18: IR-Spektrum des $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$

Tab.8: SCHWINGUNGSSPEKTREN von $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$

IR cm^{-1}	Int.	Raman*		Zuordnung
		cm^{-1}	Int.	
2936	ss	2939	ss	$\nu(\text{CH})$
2300	ss			
1735	ss			
1228	sst			$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$
1205	s-m			$\delta_{\text{s}}(\text{Sn}-\text{CH}_3)$
1104	st	}		$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$ Fermi Res.
1090	st			
810	sst			$\rho(\text{Sn}-\text{CH}_3)$
595	st			$\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_2)$
577	sst			$\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_2)$
558	sst			$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_2)$
		535	sst	$\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_2)$
432	m			$\nu(\text{Sn}-\text{O}_4)$
394	s-m			$\delta_{\text{as}}(\text{PO}_2)$
383	s-m	385	ss	$\delta_{\text{s}}(\text{PO}_2)$
285	ss			$\delta_{\text{as}}(\text{PCl}_2)$
218	s			$\delta_{\text{s}}(\text{PCl}_2)$

* Fluoreszenz des $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ - Präparats bei der Anregung mit einem Laser- Strahl ist der Grund für die schlechte Qualität des Raman- Spektrums.

(Sn-C2)- Valenzschwingungen zugeordnet werden, sprechen für eine trans Anordnung der Methylgruppen, wenngleich das Raman-Spektrum von geringer Qualität ist und nicht mit derselben Zuverlässigkeit zur Strukturaussage herangezogen werden kann.

Das Mößbauer-Spektrum weist eine Quadrupolaufspaltung von 4,66 mm/sec auf, was ebenfalls für die in Abb.19 schematisch vorgeschlagene Struktur spricht (2.13.)

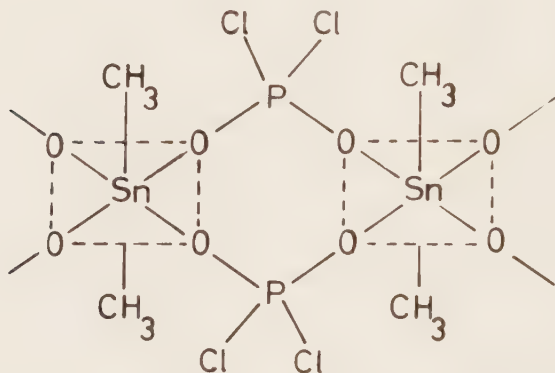


Abb.19

Der Strukturvorschlag entspricht auch dem Löslichkeitsverhalten des $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCL}_2)_2$. Eine oktaedrische Anordnung mit trans Stellung der Methylgruppen scheint für die Methylzinnderivate allgemein bevorzugt zu sein^{68, 69}. So wurden für zahlreiche Verbindungen wie z.B. für Dimethylzinndiisocyanat-Komplexe⁷⁰, Dimethylzinndifluorid⁷¹, Dimethylzinnsulfat⁷² analoge Strukturarrangements beschrieben.

Die Bande bei 432 cm^{-1} im IR-Spektrum des $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$ kann als zweifach entartete Sn-O_4 -Valenzschwingung gedeutet werden. In vergleichbaren Verbindungen sind ähnliche Frequenzen für die $\nu(\text{Sn-O})$ gefunden worden, z.B. für $(\text{CH}_3)_3\text{SnSO}_4$. DMSO bei 437 cm^{-1} und für $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ bei 419 cm^{-1} ⁷².

2.13. Mößbauer-Spektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$

Tab.9 enthält die an $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$ gefundenen Meßwerte der Isomeriever-schiebung δ_{Is} (bezogen auf SnO_2 bei Raumtemperatur), der Quadrupolaufspaltung ΔE^Q und der Halbwertsbreiten $\int_i$ der beiden Resonanzlinien (vgl. Abb.20 und 21). Die wesentlichen Parameter zur Interpretation von met-allorganischen Sn-Verbindungen ⁷³ sind Isomeriever-schiebung und Quadrupolaufspaltung. Die Isomeriever-schiebung δ_{Is} , die Verschiebung des Schwerpunktes des Mößbauer-Spektrums von der Geschwindigkeit $v = 0$, ist ein Maß der s-Elektronendichte am ¹¹⁹Sn-Kernort. Ver-schiebungen in der Größenordnung $\delta_{\text{Is}} = +1,3\text{ mm/sec}$ gegen SnO_2 (bzw. BaSnO_3) werden für Sn^{IV} -Verbindungen mit vorwiegend kovalentem Bindungscharakter, d.h. sp^3 -Hybridisierung, beobachtet. Die Isomeriever-schiebung ergibt jedoch keinen sicheren Hinweis auf mög-liche Strukturen von Sn^{IV} -Derivaten, da im Vergleich zur tetraedrischen sp^3 -Konfiguration der Einfluß der 5d-Elektronen im Falle der oktaedrischen sp^3d^2 -bzw.

der trigonal-bipyramidalen sp^3d - Struktur gering ist. Hingegen ist die Quadrupolaufspaltung ΔE^Q zur Bestimmung der Strukturen metallorganischer Sn^{IV} - Verbindungen geeignet.

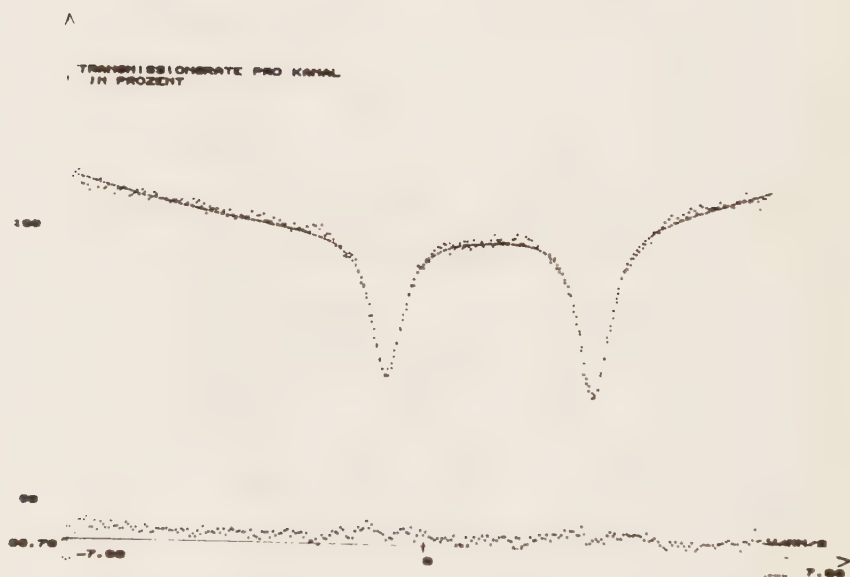


Abb.20: Mößbauer-Spektrum von $(CH_3)_3Sn(O_2PCl_2)$
(Zählrate als Funktion der Geschwindigkeit)

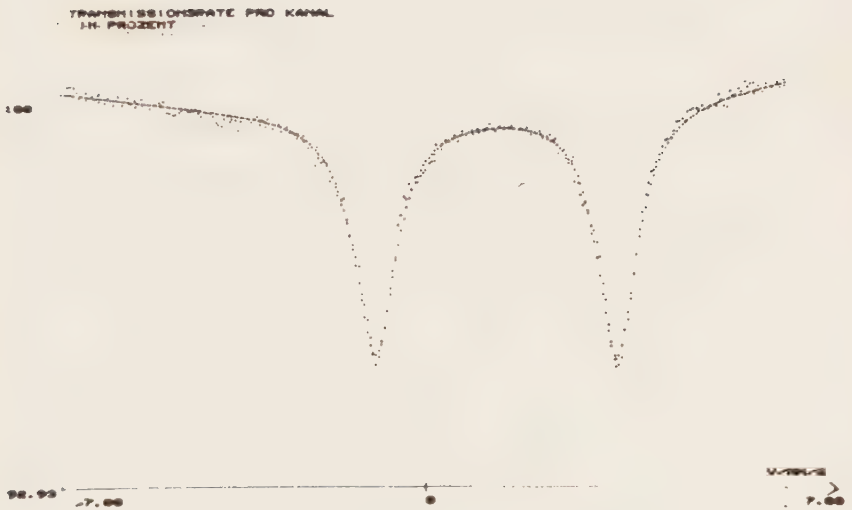


Abb. 21: Mößbauer-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$
(Zählrate als Funktion der Geschwindigkeit)

Tab. 9

Sn-Verbindung	$\frac{\delta I_s}{\text{mm}} \frac{1}{s}$	$\frac{\Delta E^Q}{\text{mm}} \frac{1}{s}$	$\frac{\Gamma_1}{\text{mm}} \frac{1}{s}$	$\frac{\Gamma_2}{\text{mm}} \frac{1}{s}$	$\frac{\Delta(L)}{\text{mm/s}}$
$(CH_3)_3Sn(O_2PCL_2)$	1,26 (2)	4,01 (2)	0,70 (2)	0,72 (2)	0,77
$(CH_3)_2Sn(O_2PCL_2)_2$	1,39 (2)	4,66 (2)	0,96 (2)	0,93 (2)	0,85

L = O_2PCL_2

Als Mößbauerquelle wurde $BaSnO_3$ bei Raumtemperatur verwendet.

Die elektrische Quadrupolaufspaltung, um die sich die beiden Resonanzlinien im ^{119}Sn - Mößbauer-Spektrum unterscheiden, kann in einem Hauptachsensystem in der Form

$$\Delta E^Q = \frac{1}{2} e Q V_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (11)$$

dargestellt werden, wobei eQ das Kernquadrupolmoment von ^{119}Sn , $V_{zz} = eq$ den elektrischen Feldgradienten in Richtung der Quantisierungsachse z und $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ den Asymmetrieparameter bedeuten.

Im Falle von kovalenten Sn(IV) -Verbindungen ist der Beitrag des elektrischen Feldgradienten und damit der Quadrupolaufspaltung in erster Linie durch die Ladungsverteilung der Valenzelektronen des Sn -Atoms gegeben, die mit der Symmetrie des Moleküls korreliert ist.⁷⁴ Eine Ladungsverteilung ist immer in einer sogenannten Multipolentwicklung als Summe von Monopol-, Dipol-, Quadrupolterm usw. darstellbar.

Dasselbe gilt entsprechend für den Feldgradienten.

Wie Parish et al.⁷⁴ und Clark et al.⁷⁵ zeigen konnten, kann der elektrische Feldgradient im Falle der metallorganischen Sn^{IV} -Verbindungen in guter Näherung allein durch den Monopolterm beschrieben werden. Diese Approximation stellt das Punktladungsmodell dar, bei dem angenommen wird, daß jeder Ligand einen partiellen Feldgradienten $[L]$ liefert, der unabhängig von der Struktur des Moleküls ist, in dem er auftritt⁷⁴.

Hat man eine von der jeweiligen Struktur eines Moleküls unabhängige Information über den Beitrag des partiellen

Feldgradienten und damit über die partielle Quadrupolaufspaltung $\Delta(L)$, so können die Hauptkomponenten des Feldtensors V_{xx} , V_{yy} und V_{zz} bzw. die Quadrupolaufspaltung ΔE^Q nach Vorgabe der Polarkoordinaten θ , φ und $|\vec{r}|$ für eine spezielle Struktur (Abb.22) berechnet werden.

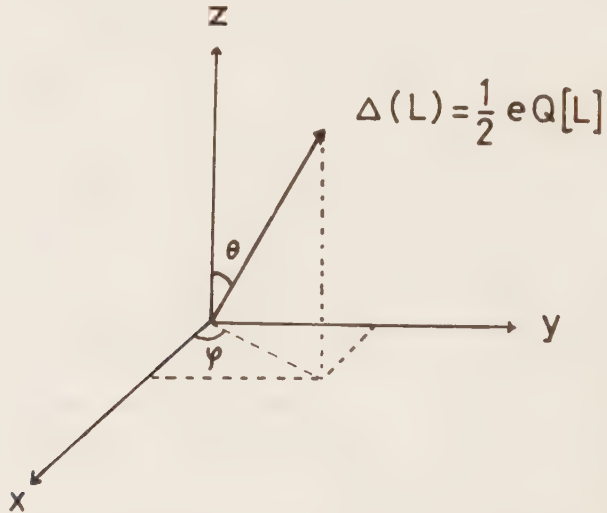


Abb.22: Skizze zur Berechnung der effektiven Quadrupolaufspaltung ΔE^Q nach Vorgabe der Polarkoordinaten θ , φ und $|\vec{r}|$.

Es gilt entsprechend:

$$\begin{aligned} \Delta E^Q &= \frac{1}{2} e Q V_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \\ &= \frac{1}{2} e Q \left\{ \sum_L [L] (3 \cos^2 \theta_L - 1) \right\} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (12) \end{aligned}$$

mit $\eta = \sum_L \frac{3 \sin^2 \theta_L \cos^2 \varphi_L}{3 \cos^2 \theta_L - 1}$

Die durch $\Delta(L) = \frac{1}{2} e Q [L]$ definierte partielle Quadrupolaufspaltung wurde für eine Anzahl über Sauerstoff gebundener Liganden der Form $OC(O)R'$ aus metallorganischen Sn^{IV} -Verbindungen $(R_3SnL)^{5,7,6,7,7}$ mit bekannter Quadrupolaufspaltung ΔE^Q und tetraedrischer bzw. trigonalbipyramidalen Struktur abgeschätzt.

Die nach Gleichung (12) berechneten partiellen Quadrupolaufspaltungen $\Delta(L) = OC(O)R'$ mit $R' = Me$ etc., liegen in dem Intervall zwischen $\Delta(L) = 0,6$ mm/sec und $0,85$ mm/sec. Diesen Rechnungen wurde die von Parish et al.⁷⁴ angegebene partielle Quadrupolaufspaltung für Alkylgruppen wie z.B. $R = Methyl, Aethyl$ und $Butyl$ von $\Delta(R) = -0,31$ mm/sec und $\Delta(Ph) = -0,20$ mm/sec zugrundegelegt.

Abb.23 zeigt die möglichen Strukturen, zu denen mittels der partiellen Quadrupolaufspaltungen $\Delta(L) = 0,6$ mm/sec bzw. $\Delta(L) = 0,85$ mm/sec die entsprechenden Quadrupolaufspaltungsbereiche nach Vorgabe der jeweiligen idealen Bindungswinkel θ_i und φ_i angegeben werden (vgl. Abb.22). Es wurde zur Vereinfachung der Berechnung angenommen, daß die Bindungsabstände $|\vec{r}_i|$ (besser: Abstand Sn-Atom-Schwerpunkt des Ueberlappungsbereichs der Ladungsverteilung der Bindungspartner) konstant und unabhängig von der Struktur sind. Danach sollte $(CH_3)_3Sn(O_2PCl_2)$ fünffach koordiniert sein, also eine trigonalbipyramidale Struktur besitzen, bei der die Methyl-Liganden in der äquatorialen Ebene koplanar um das Sn-Atom angeordnet sind (Abb.23c). Dagegen ist $(CH_3)_2Sn(O_2PCl_2)_2$ offen-

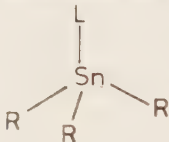
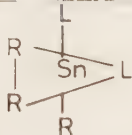
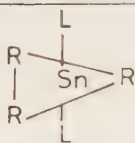
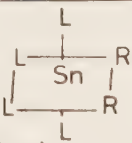
	$\Delta(L)=0,6\text{mm/s}$	$\Delta(L)=0,85\text{mm/s}$
a  R_3SnL	$ \Delta E^Q = 1,82\text{mm/s}$ $\eta = 0$	$ \Delta E^Q = 2,32\text{mm/s}$ $\eta = 0$
b  R_3SnL	$ \Delta E^Q = 2,08\text{mm/s}$ $\eta = 0,28$	$ \Delta E^Q = 2,27\text{mm/s}$ $\eta = 0,214$
c  R_3SnL	$ \Delta E^Q = 3,33\text{mm/s}$ $\eta = 0$	$ \Delta E^Q = 4,33\text{mm/s}$ $\eta = 0$
d  $R_2SnL_2(\text{cis})$	$ \Delta E^Q = 1,82\text{mm/s}$ $\eta = 0$	$ \Delta E^Q = 2,32\text{mm/s}$ $\eta = 0$
e  $R_2SnL_2(\text{trans})$	$ \Delta E^Q = 3,64\text{mm/s}$ $\eta = 0$	$ \Delta E^Q = 4,64\text{mm/s}$ $\eta = 0$

Abb. 23: Quadrupolaufspaltungsbereiche für kovalente Sn^{IV} -Verbindungen mit tetraedrischer, trigonalbipyramidaler und oktaedrischer Struktur. Bei der Abschätzung der ΔE^Q -Werte wurde Konstanz der Bindungsabstände $Sn-L = |\vec{r}|$ angenommen.

sichtlich sechsfach koordiniert (Abb.19 und 23 e), wobei die CH_3 -Liganden in trans Stellung angeordnet sind.

Die den beiden Sn-Verbindungen entsprechenden, nach Gleichung (12) berechneten, partiellen Quadrupolaufspaltungen $\Delta(L)$ sind in Tab.9 (S.52) angegeben.

Es fällt auf, daß der $\Delta(L)$ -Wert der fünffach koordinierten Sn-Verbindung einen etwas kleineren Beitrag ergibt als der in der oktaedrischen Struktur. Dieser Befund mag einmal in der Näherung des Punktladungsmodells begründet sein, bei dem, wie oben bereits bemerkt, die Dipol- und Quadrupolterme in der Entwicklung der Ladungsverteilung unberücksichtigt bleiben, andererseits in der Annahme, daß die abgeschätzten partiellen Quadrupolaufspaltungen frei von strukturellen Effekten sind.

III. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

3.1.1. Darstellung von Dichlorphosphorsäureanhydrid

$P_2O_3Cl_4$ wurde nach Grunze ⁷⁸ dargestellt.

In einem 2-l-Kolben mit KPG-Rührer, Trockenrohr und Tropftrichter wurden unter Rühren zu 1000 g $POCl_3$ langsam 118 g Wasser zugetropft. Nach 24 h war die HCl -Entwicklung nahezu beendet. Anschließend wurden unter Rühren 650 g PCl_5 portionsweise langsam zugegeben. Das gebildete $POCl_3$ wurde im Vakuum abgezogen. Schließlich wurden nach Destillation 470 g $P_2O_3Cl_4$, d.i. 60% d.Th. erhalten.

3.1.2. Darstellung von Cl_2O

Cl_2O erhält man durch Ueberleiten eines trockenen, mit Stickstoff verdünnten Chlorstromes über frisch gefälltes und über Nacht bei $250^\circ C$ getemperten HgO , das sich in einem mit Wasser gekühlten Liebigkühler befindet. HgO wird aus $Hg(NO_3)_2$ -Lösung mittels $NaOH$ ausgefällt. Das Cl_2O/N_2 -Gemisch wird sofort in das Reaktionsgemisch eingeleitet.

3.1.3. Darstellung von VCl_4 , $MoCl_5$, $TaCl_5$, $-WCl_6$

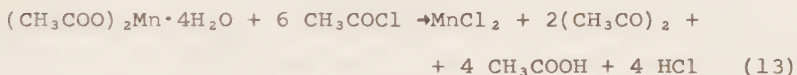
VCl_4 ⁷⁹, $TaCl_5$ ⁸⁰, $MoCl_5$ und WCl_6 ⁸¹ werden durch Chlorierung der entsprechenden Metalle mit elementarem Chlor bei erhöhter Temperatur dargestellt.

WCl_6 wird aus UO_2 durch Ueberleiten eines Cl_2/CCl_4 -Gasgemisches bei ca $380^\circ C$ erhalten. Das Produkt wird im HV

mehrfach sublimiert^{8 2}.

3.1.4. Darstellung von MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 und CuCl_2

Wasserfreies MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 und CuCl_2 wurden durch die Umsetzung der entsprechenden Acetate mit Acetylchlorid dargestellt^{3 0} :



3.2. Darstellung der Dichlorophosphate

Bei der Darstellung der Dichlorophosphate wurden grundsätzlich alle verwendeten Glasgeräte sorgfältig getrocknet und mit Stickstoff gespült. Es wurde Sorge getragen, daß die Ausgangsverbindungen und die Endprodukte soweit wie möglich nicht mit Luft in Berührung kamen, sondern in einer Stickstoff-Atmosphäre blieben.

POCl_3 bzw. CCl_4 wurden mit Phosphorpentoxid getrocknet und durch Destillation gereinigt.

3.2.1. Darstellung von $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{Pcl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

$\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{Pcl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ wurde auf zwei Wegen dargestellt:

a) Man leitet in eine Lösung von 2 g (0,011 Mol) VOCl_3 in etwa 35 ml POCl_3 bei Zimmertemperatur Cl_2O ein, bis die Lösung braun-rot gefärbt ist. Das POCl_3 wird abgezogen und das ausgefallene $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{Pcl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ im HV getrocknet.

b) In einem verschlossenen Kolben rührt man bei Zimmertemperatur 6,35 g (0,035 Mol) durch Destillation gereinigtes VOCl_3 und 5,1 ml $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ im Molverhältnis 1:1.

Das Reaktionsgemisch wird sofort unter Erwärmung dunkelbraun. Nach etwa einer halben Stunde erstarrt das Reaktionsgemisch, und es entsteht fast quantitativ $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$. Unumgesetztes VOCl_3 bzw. $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ wird im HV entfernt.

Schmelzpunkt 79 - 81 °C.

3.2.2. Darstellung von $\text{Cl}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$

Nachdem sich in einem Vorversuch gezeigt hatte, daß die Reaktionspartner bei Zimmertemperatur und unverdünnt zu heftig miteinander reagierten, wurden 5 g (0,026 Mol) VCl_4 in etwa 50 ml CCl_4 gelöst. Im Eisbad wurden dann unter Rühren 7,5 ml (0,05 Mol) $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ im Molverhältnis 1:2 zugetropft. Im Verlauf der Reaktion entstand ein dunkler Niederschlag, und die Lösung verfärbte sich nach dunkelkarminrot. Der Niederschlag wurde filtriert, mit CCl_4 gewaschen und einen Tag im HV getrocknet.

Man erhielt 7,8 g violettes $\text{Cl}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$ d.i. 77 % d.Th., bezogen auf VCl_4 .

Die Reaktion wurde mit überschüssigem $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ wiederholt. Man erhielt das gleiche Produkt.

3.2.3. Darstellung von $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

1 g (0,0036 Mol) MoCl_5 und 20 ml (0,144 Mol) $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ wurden unter Rühren und in Stickstoff-Atmosphäre langsam erwärmt. Bei 150°C Badtemperatur änderte sich die Farbe des Reaktionsgemisches schlagartig von braun nach grün und es fiel ein dunkelgrüner, grobkristal-

liner Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch fünf Minuten bis auf 155°C erwärmt. Der Niederschlag wurde filtriert und mit CCl_4 gewaschen. Es wurde festgestellt, daß CCl_4 hartnäckig an der Substanz haftete. Deshalb wurde die Substanz im HV einige Zeit auf 100°C erwärmt.

Die Ausbeute betrug 1,2 g $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$, d.i. 81 % d.Th., bezogen auf MoCl_5 .

3.2.4. Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$

4,7 g (0,023 Mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ bzw. (0,007 Mol) 2 g $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$ wurden in 10 ml (0,072 Mol) bzw. 50 ml (0,36 Mol) $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ gelöst und bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach einiger Zeit bildeten sich weiße Kristalle, die nach zwei Tagen filtriert und mit CCl_4 gewaschen wurden. Es wurde im HV getrocknet.

$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ schmilzt kongruent bei 143°C,

$(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ bei 133 - 135°C.

Die Ausbeute ist von der Reaktionszeit- Wartezeit abhängig. Die Ausbeute ist bei langer Reaktionszeit fast quantitativ.

3.2.5. Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)_2$

$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$ wurde durch die Umsetzung von 3 g (0,014 Mol) $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ mit 10 ml (0,072 Mol) $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ nach dem gleichen Verfahren wie unter(3.2.4.) beschrieben, dargestellt. $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ reagiert mit $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ langsamer im Vergleich zu $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$.

3.3. Darstellung von $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$

In eine filtrierte Lösung von 4,5 g (0,016 Mol) MoCl_5 in 150 ml POCl_3 wird Cl_2O bei Zimmertemperatur eingeleitet. Nach etwa 40 Minuten beginnt die rote Farbe des Reaktionsgemisches langsam zu verschwinden, und die Lösung wird innerhalb von etwa drei Minuten dunkelgrün, danach hellgelb. Die Reaktion wird auf dieser Stufe unterbrochen, bevor ein Niederschlag ausfällt. POCl_3 wird im Vakuum abdestilliert und $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ aus dem entstandenen Niederschlag bei 80°C im HV sublimiert. Die Ausbeute beträgt 2 g, d.i. 35 % d.Th., bezogen auf MoCl_5 .

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$ zersetzt sich bei 124°C , ohne zuvor zu schmelzen.

3.4. Magnetische Messung von $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{Pcl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

Die Messungen der magnetischen Eigenschaften von $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{Pcl}_2) \cdot \text{POCl}_3$ wurden nach der Gouy-Methode ausgeführt.

Meßwerte:

Einwaage = 127,2 mg

Einfüllhöhe = 14,15 cm

Formelgewicht von $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{Pcl}_2) \cdot \text{POCl}_3$: 416

In Tab.10 ist die Gewichtszunahme Δm in mg angegeben.

Auswertung der Meßergebnisse:

Die magnetische Suszeptibilität ergibt sich aus folgender Formel:

$$\chi_g = \frac{2 \text{ Füllhöhe(cm)} \cdot \text{Gewichtsdifferenz } \Delta m(\text{mg})}{\text{Einwaage(g)} \cdot H_{\text{max}}^2}$$

Die folgenden in Tab.11 angegebenen χ_g wurden bei den verschiedenen aufgeführten Temperaturen erhalten.

Feldstärke H_{max}	1792	3762	7574	12100	13848
Δm bei 25°C	0,032	0,153	0,631	1,800	2,242
Δm bei -78°C	0,052	0,234	0,938	2,755	3,465
Δm bei -183°C	0,130	0,480	1,974	5,841	7,430

Tab.10

Trägt man die Werte der magnetischen Suszeptibilitäten χ_g gegen $1/H$ auf, so erhält man die korrigierten magnetischen Suszeptibilitäten $\chi_{g\text{kor}}$ durch graphische

Extrapolation auf $H = \infty$ (Abb.1a)

Es ergeben sich:

$$\chi_g^{\text{kor.}} = 2,34 \cdot 10^{-6} \text{ für } T = 298 \text{ K}$$

$$\chi_g^{\text{kor.}} = 3,80 \cdot 10^{-6} \text{ für } T = 195 \text{ K}$$

$$\chi_g^{\text{kor.}} = 8,35 \cdot 10^{-6} \text{ für } T = 90 \text{ K}$$

Die molare magnetische Suszeptibilität errechnet sich aus den korrigierten χ_g -Werten durch Multiplikation mit dem Formelgewicht von $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCl}_2) \cdot \text{POCl}_3$

$$\chi_{\text{Mol}} = 9,73 \cdot 10^{-4} \text{ für } T = 298 \text{ K}$$

$$\chi_{\text{Mol}} = 15,84 \cdot 10^{-4} \text{ für } T = 195 \text{ K}$$

$$\chi_{\text{Mol}} = 34,74 \cdot 10^{-4} \text{ für } T = 90 \text{ K}$$

Die Molsuszeptibilität χ_{Mol} ist noch bezüglich des diamagnetischen Anteils χ_{dia} zu korrigieren. Diese diamagnetische Korrektur wurde mit Hilfe aus Tabellen^{8,3} entnommenen Zahlenwerten zu $-1,81 \cdot 10^{-4}$ berechnet.

$$\chi_{\text{Mol}}^{\text{kor.}} = 11,54 \cdot 10^{-4} \text{ für } T = 298 \text{ K}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{\text{kor.}} = 17,62 \cdot 10^{-4} \text{ für } T = 195 \text{ K}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{\text{kor.}} = 36,55 \cdot 10^{-4} \text{ für } T = 90 \text{ K}$$

Man trägt $1/\chi_{\text{Mol,korr.}}$ gegen die absolute Temperatur

Tab. 11

$H_{\max}$	1742	3762	7574	12100	13848
$1/H_{\max}$	$5,91 \cdot 10^{-4}$	$2,66 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$0,82 \cdot 10^{-4}$	$0,72 \cdot 10^{-4}$
χ_g bei 25°C	$2,12 \cdot 10^{-6}$	$2,41 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^{-6}$	$2,74 \cdot 10^{-6}$	$2,60 \cdot 10^{-6}$
χ_g bei -78°C	$3,60 \cdot 10^{-6}$	$3,69 \cdot 10^{-6}$	$3,64 \cdot 10^{-6}$	$4,19 \cdot 10^{-6}$	$4,02 \cdot 10^{-6}$
χ_g bei -183°C	$9,00 \cdot 10^{-6}$	$7,60 \cdot 10^{-6}$	$7,66 \cdot 10^{-6}$	$8,88 \cdot 10^{-6}$	$8,62 \cdot 10^{-6}$

auf (Abb.1b). Da $1/\chi_{\text{Mol, kor.}}/T$ -Kurve durch den Temperatur-Ursprung läuft, ist hier das Curie-Gesetz anwendbar:

$$\mu = 2,84 \sqrt{\chi_{\text{Mol, kor.}} T} \quad [\text{B.M.}]$$

Danach besitzt $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{PCL}_2) \cdot \text{POCl}_3$ ein magnetisches Moment von 1,68 B.M.

3.5. Analysenergebnisse

Chlorid wurde potentiometrisch nach alkalischer Hydrolyse, Phosphor spektrophotometrisch als Molybdänblau bestimmt.

Die C,H-Werte wurden verbrennungsanalytisch bestimmt, die Metalle komplexometrisch bzw. atomabsorptionsspektrometrisch (Tab.12).

3.6. Aufnahme der Spektren

Die IR-Spektren wurden im Bereich von $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$ mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Typ 457 und im Bereich von $250 - 200 \text{ cm}^{-1}$ mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Typ 225 aufgenommen.

Die Verbindungen wurden in Nujol bzw. Hostaflonöl verrieben. Es wurden CsJ Platten verwendet.

Laser-Raman-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Coderg, Typ PHL registriert. Als Lichtquelle diente ein He/Ne-Gaslaser (Firma Spectra Physics).

Die ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren wurden mittels einer $\text{Ba}^{119}\text{SnO}_3$ -Quelle aufgenommen, die während der Messungen auf $T = 297 \text{ K}$ konstant gehalten wurde. Die Temperatur des Absorbers konnte mit Hilfe eines Verdampfer-Kryostaten im Temperaturbereich zwischen $T = 78 \text{ K}$ und Raumtemperatur variiert werden. Die rückstoßfrei emittierten und absorbierten γ -Quanten wurden mit einem Xe-Proportionalzählrohr registriert.

An die gemessenen Mößbauer-Spektren wurden Lorentz-Kurven nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt; die Variation mittels eines Drei-Parameter-Parabel-Fits durchgeführt.

Die drei gemeinsam variierten Parameter waren Lage, Amplitude und Halbwertsbreite einer Mößbauer-Linie.

Tab. 12

Verbindungen	Cl		P		Metall		C		H	
	gef. in %	ber. in %	gef. in %	ber. in %	gef. in %	ber. in %	gef. in %	ber. in %	gef. in %	ber. in %
$\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCL}_2) \cdot \text{POCl}_3$	56,9	58,45	14,1	14,55	12,69	11,97				
$\text{Cl}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PCL}_2)_2$	52,3	54,61	16,9	15,89	12,40	13,07				
$\text{MOO}_2(\text{O}_2\text{PCL}_2) \cdot \text{POCl}_3$	43,7	42,66	15,4	14,90	24,15	23,08				
$\text{MOO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{POCl}_3$	49,8	50,28	8,43	8,78	27,52	27,19				
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCL}_2)$	24,4	23,82	10,0	10,40	40,20	39,93	12,03	12,08	2,88	3,02
$(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PCL}_2)$	18,9	18,39	7,5	8,03	33,78	33,62	9,06	9,32	2,90	2,33
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCL}_2)_2$	33,5	34,05	14,1	14,87	23,01	22,94	5,89	5,76	1,50	1,44

Literatur

- 1) H.Müller und K.Dehnicke, Z.anorg.allg.Chem. 350 231 1967
- 2) S.Kaufmann und K.Dehnicke, Z.anorg.allg.Chem. 347 318 1966
- 3) K.Dehnicke und R.Schmitt, Z.anorg.allg.Chem. 358 1 1968
- 4) J.Pebler und K.Dehnicke, Z.Naturforsch. 26b 747 1971
- 5) J.Goubeau und P.Schulz, Z.phys.Chem. 14 49 1958
- 6) C.M.Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, John Wiley
and Sons, New York 1950
- 7) K.I.Askitopoulos, Praktika Akad.Athenon 18 146 1943
- 8) J.Goubeau und P.Schulz, Z.anorg.allg.Chem. 294 224 1958
- 9) H.Meerwein und K.Bodendorf, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 62 1952
1929
- 10) H.Grunze, Z.anorg.allg.Chem. 298 152 1959
- 11) E.Fluck und W.Steck, Synthesis in Inorganic and metal-
organic Chem. 1 145 1971
- 12) H.Basset und H.S.Taylor, J.Chem.Soc. 99 1402 1911
- 13) J.Danielsen und S.E.Rasmussen, Acta Chem.Scand. 17
1971 1963
- 14) J.Nyborg und J.Danielsen, Acta Chem.Scand. 24 59 1970
- 15) J.Weidlein und B.Schaible, Z.anorg.allg.Chem. 386 176 1971
- 16) E.J.Schimitschek u.J.A.Trias, Inorg.Nucl.Chem.Letters
6 761 1970
- 17) E.J. Schimitschek, J.A.Trias u.C.Y.Liang, Spectrochimica
Acta 27A 2141 1971
- 18) C.Y.Liang, E.J.Schimitschek u.J.A.Trias, J.Inorg.nucl.Chem.
34 1098 1972

- 19) A.Klopsch und K.Dehnicke, Z.Naturforsch. im Druck
- 20) D.Moras, A.Mitschler und R.Weiss, Chem.Comm. 26 1968
- 21) J.Weidlein und K.Dehnicke, unveröffentlicht
- 22) H.Grunze, Chem.Ber. 92 850 1959
- 23) E.A.Robinson, J.Canad.Chem. 40 1725 1962
- 24) E.Fluck, Chem.Ber. 94 1388 1961
- 25) W.Wardlaw und H.Webb, J.Chem.Soc. 2100 1930
- 26) S.M.Horner und S.Y.Tyree, Inorg.Chem. 1 122 1962
- 27) C.G.Barracough und D.J.Kew, Aust.J.Chem. 23 2387 1970
- 28) C.G.Barracough, J.Lewis u.R.S.Nyholm, J.Chem.Soc. 3552
1959
- 29) K.Dehnicke, Angew.Chem(Internat.) 4 22 1965
- 30) G.W.Watt, P.S.Gentile u.E.Helvenston, J.Am.Chem.Soc. 77
2752 1955
- 31) G.Kaufmann, M.J.F.Leroy u.R.Rohmer, Bull.Soc.Chim.Fr.
34 2880 1967
- 32) C.R.Hare, I.Bernal u.H.B.Gray, Inorg.Chem. 1 831 1962
- 33) D.A.Edwards, J.Inorg.Nucl.Chem. 25 1198 1963
- 34) W.M.Carmichael und D.A.Edwards, J.Inorg.Nucl.Chem.
32 1199 1970
- 35) E.A.Allen, B.J.Brisdon, D.A.Edwards, G.W.A.Fowles und
R.G.Williams, J.Chem.Soc. 4649 1963
- 36) R.Colton und I.B.Tomkins, Aust.J.Chem. 21 1975 1968
- 37) P.C.H.Mitchell, J.Inorg.Nucl.Chem. 25 963 1963
- 38) R.N.Jowitt und P.C.H.Mitchell, J.Chem.Soc.(A) 1702 1970
- 39) P.C.H.Mitchell, J.Inorg.Nucl.Chem. 26 1967 1964
- 40) P.C.H.Mitchell und R.J.P.Williams, J.Chem.Soc. 4570
1962

- 41) P.C.H.Mitchell, Quart. Rev. 20 103 1966
- 42) H.Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1966 S.70
- 43) E.W.Wartenberg und J.Goubeau, Z.anorg.allg.Chem. 329
269 1964
- 44) H.J.Eichhoff und F.Weigel, Z.anorg.allg.Chem. 275 267
1954
- 45) J.Selbin, L.H.Holmes u.S.P.McGlynn, J.Inorg.Nucl.Chem.
25 1359 1963
- 46) M.F.A.Dove, J.A.Creighton u.L.A.Woodward, Spectrochim.
Acta 18 267 1962
- 47) C.G.Barracclough und J.Stals, AustJ.Chem. 19 741 1966
- 48) B.G.Ward und F.E.Stafford, Inorg.Chem. 7 2569 1968
- 49) D.M.Adams und R.G.Churchill, J.Chem.Soc.(A) 2310 1968
- 50) F.A.Schröder, B.Krebs u.R.Mattes, Z.Naturforsch. 27 b
22 1972
- 51) H.-L.Kraus und W.Huber, Chem.Ber. 94 2864 1961
- 52) F.A.Schröder und A.N.Christensen, Acta Chem.Scand.
im Druck
- 53) M.Schmidt, H.Schmidbauer u.A.Binger, ChemBer. 93 872
1960
- 54) M.Schmidt, H.Schmidbauer u.I.Rudisch, Angew.Chem. 73
408 1961
- 55) R.C.Poller, The Chemistry of Organotin Compounds,
Logos Press Limited 1970 S.223
- 56) M.J.Janssen, J.G.Luijten u.G.J.M.van Der Kerk,
Recl.Trav.Chim.Pays-Bas, 82 90 1963

- 57) R.C.Poller, J.Organometal.Chem. 3 321 1965
- 58) R.Okawara, M.Ohara, J.Organometal.Chem. 1 360 1964
- 59) B.F.E.Ford, B.V.Liengme u.J.R.Sams, J.Organometal.Chem.
19 53 1969
- 60) J.Fodor und J.R.Sams, J.Organometal.Chem. 19 61 1969
- 61) B.F.E.Ford, J.R.Sams, R.C.Joel u.D.R.Ridley, J.Theor.
Nucl.Chem. 33 23 1971
- 62) H.C.Clark und R.J.O'Brien, Inorg.Chem. 2 740 1963
- 63) B.J.Hathaway und D.E.Webster, Proc.Chem.Soc. 14 1963
- 64) H.C.Clark und R.J.O'Brien, Proc.Chem.Soc. 113 1963
Inorg.Chem. 2 1020 1963
- 65) R.Okawara, D.E.Webster u.E.G.Rochow, J.Amer.Chem.Soc.
82 3287 1960
- 66) R.Okawara, B.J.Hathaway u.D.E.Webster, Proc.Chem.Soc.
13 1963
- 67) U.Stahlberg, R.Gelius u.R.Müller, Z.anorg.allg.Chem.
355 230 1967
- 68) I.R.Beattie und G.P.McQuillan, J.Chem.Soc. 1519 1963
- 69) J.P.Clark und J.C.Wilkins, J.Chem.Soc.(A) 871 1966
- 70) J.H.Holloway, G.F.McMillan u.D.S.Ross, J.Chem.Soc.(A)
2505 1969
- 71) F.O.Schlumberger u.W.C.Hamilton, Inorg.Chem. 5 995 1966
- 72) H.C.Clark und R.C.Joel, J.Organometal.Chem. 7 293 1967
- 73) Chemical Applications of Mössb. Spectroscopy
ed.V.I.GOLDANSKII u.R.H.HERBER, Academie Press
New York 1968
- 74) S.V.PARISH und R.E.SLATT, Inorg.Chem.Rev. 65 1970 4

- 75) M.G.Clark, A.G.Maddock u.R.H.Platt, J.Chem.Soc.Dalton,
281 1972
- 76) A.G.Maddock und R.H.Platt, J.Chem.Soc.(A) 1191 1971
- 77) N.W.G.Débye, D.E.Fenton, S.F.Ulrich u.J.J.Zuckermann
J.Organometal.Chem. 28 339 1971
- 78) H.Grunze, Z.anorg.allg.Chem. 324 1 1963
- 79) R.G.Carvell, H.C.Clark, J.Chem.Soc. 2692 1962
- 80) K.M.Alexander, J.Chem.Soc.Suppl.Nr. 1 223 1949
- 81) G.Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen
Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1962
- 82) J.J.Katz und E.Rabinowitch, The Chemistry of Uranium
the Element, its Binary and Related Compounds
New York: Dover Publications, Inc. 1961
- 83) Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen,
Neue Serie, Berlin, Heidelberg, New York:
Springer Vol II/2 1966

LEBENS LAUF

Am 20.12.1944 wurde ich in Beit-Daras/Palästina geboren. 1948 flüchteten wir in den Gazastreifen. Dort begann ich 1951 meine Schulausbildung und beendete sie 1962 mit dem Abitur.

Ab Oktober 1962 studierte ich an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Alexandria (Aegypten) 8 Semester Chemie. Im Juli 1966 erhielt ich den Grad eines B.Sc. (degree of Bachelor of Science) in Chemie.

Nach siebenmonatiger Tätigkeit als Chemielehrer an einem Gymnasium im Gazastreifen, erhielt ich vom DAAD ein Stipendium zur Fortsetzung meines Chemiestudiums in Deutschland. Im Wintersemester 1967 immatrikulierte ich mich an der Philipps-Universität Marburg für das Fach Chemie. Im Juli 1969 legte ich die Diplomchemiker - Hauptprüfung ab.

In der Zeit von Juli 1969 bis Dezember 1969 fertigte ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke meine Diplomarbeit an.

Anschließend begann ich mit der vorliegenden Dissertation im Fachbereich Chemie.

Herrn Prof.Dr.K.Dehnicke
danke ich für seine Unter-
stützung bei der Durchfüh-
rung der Arbeit.

Herrn Dr.J.Pebler danke
ich für die Aufnahme der
Mößbauer-Spektren,
Herrn Dr.R.Schmitt für
die Registrierung der Ra-
man-Spektren
und Herrn Dr.J.Weidlein
für die Ausführung der
magnetischen Messungen.

